

## 2011 – МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОД ХИМИИ

Агабеков В.Е., Сеньков Г.М., Сидоренко А.Ю., Нгуен Динь Туиен, Ву Ань Туан

## Новые катализаторы изомеризации

$\alpha$ -пинена ..... 5

Обсуждаются современные представления о механизме каталитической изомеризации  $\alpha$ -пинена. Рассматриваются каталитические системы, модификаторы, условия проведения процесса, их влияние на активность катализатора и селективность реакции по основным продуктам (камфен, дипентен). Изучен процесс изомеризации  $\alpha$ -пинена на белорусском природном алюмосиликате (Al-Si РБ), в том числе активированном HCl и  $H_3PO_4$ , а также модифицированном диатомите (Al/Dia) и бентоните (ZSM-5/Ben). В качестве репера использован промышленный алюмосиликатный катализатор AC-36. Обработку Al-Si РБ вели 3 ч при 50 °С, 50–250 мл/г 10 %-ной HCl и 50–100 мл/г 10 %-ной  $H_3PO_4$ . Изомеризовали  $\alpha$ -пинен в трехгорлой колбе, с обратным холодильником при скорости вращения мешалки 10 об./с в токе азота. Наибольшая активность катализатора и селективность процесса по камфену наблюдается на обработанном 50 мл/г HCl Al-Si РБ. На активированном Al-Si РБ 85 %-ная конверсия  $\alpha$ -пинена достигается при 130 °С, концентрации катализатора 0,5 мас.% за 5,5 ч, на AC-36 – за 7 ч. На обработанном 50 мл/г HCl Al-Si РБ селективность по камфену составляет 61 %, что на ~20 и ~10 % выше, чем на AC-36 и Al/Dia соответственно. Каталитическая активность Al-Si РБ сохраняется 70 ч и полностью восстанавливается при его регенерации ацетоном.

**Ключевые слова:** алюмосиликат, дипентен, изомеризация, камфен, катализатор, кислотность,  $\alpha$ -пинен, удельная поверхность.

Кустов Л.М.

**Раскрытие циклов ароматических и нафтенных углеводородов – новый путь улучшения качества топлив ..... 18**

Раскрытие циклов нафтенных и ароматических соединений рассматривается в последние годы в качестве одного из способов улучшения качества моторных топлив. В бензинах раскрытие моноциклических соединений типа ди- и триалкилциклогексанов позволяет получать высокооктановые компоненты – изопарафины  $C_7$ – $C_{10}$ , а в случае дизельных топлив, содержащих значительные количества би- и триядерных полициклических соединений типа производных нафталина (декалина), фенантрена, индана и др., позволяет получать моноциклические соединения и алканы, что приведет к снижению температуры замерзания топлива, а в случае получения преимущественно линейных алканов – к повышению цетанового числа. В работе сделан краткий анализ накопленных данных по раскрытию циклических соединений на нанесенных оксидных и цеолитных катализаторах.

**Ключевые слова:** ароматические углеводороды, катализаторы, полициклические нафтены, цетановое число.

Соловьев С.А.

**Окислительная конверсия метана на структурированных катализаторах Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит ..... 31**

Представлены результаты исследования каталитических свойств Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-композитов, нанесенных на керамические блочные матрицы сотовой структуры из синтетического кордиерита, в процессе окислительной конверсии метана. Испытания предварительно восстановленного катализатора проводили в реакторе проточного типа (состав реакционной смеси: при окислении метана 2–6 % CH<sub>4</sub>, 2–9 % O<sub>2</sub>, ост. Ar; при углекислотной и оксиглекислотной конверсии метана 2–6 % CH<sub>4</sub>, 6–12 % CO<sub>2</sub>, 0–4 % O<sub>2</sub>, ост. Ar). Физико-химические исследования включали контроль образования и окисления углерода, прочности связи Ni–O, фазового состава образцов на дифрактометре HZG-4C. Показано, что структурированные Ni–Al-катализаторы по производительности в углекислотной конверсии метана существенно превосходят традиционные гранулированные контакты. Увеличение стабильности их работы достигается регулированием кислотно-

Agabekov V.E., Sen'kov G.M., Sidorenko A.Yu., Nguyen Dinh Tuien, Vu An Tuan

**New catalysts for  $\alpha$ -pinene isomerization ..... 5**

Modern ideas about the mechanism of catalytic isomerization of  $\alpha$ -pinene are discussed. Catalytic systems, modifiers, process conditions and their influence on catalyst activity and selectivity in the reaction of primary products (camphene, dipentene) are considered. Studying the process of  $\alpha$ -pinene isomerization on Belarusian natural aluminosilicate (Al-Si RB), including activated by HCl and  $H_3PO_4$ , and modified diatomite (Al/Dia) and bentonite (ZSM-5/Ben). Industrial aluminosilicate catalyst AC-36 used as a benchmark. Al-Si RB was treated for 3 hours at 50 °C by 50–250 ml/g 10 % HCl and 50–100 ml/g 10 %  $H_3PO_4$ .  $\alpha$ -pinene was isomerized in three-necked flask with reflux at a speed of mixer 10 turns per second streaming by nitrogen. The highest catalytic activity and selectivity for camphene is observed on Al-Si RB treated by 50 ml/g HCl. Activated Al-Si RB 85 % probability of  $\alpha$ -pinene conversion is achieved at 130 °C, catalyst concentration 0,5 wt.% in 5,5 h, on AC-36 – in 7 hours. On Al-Si RB treated by 50 ml/g HCl the selectivity to camphene is 61 %, which is ~ 20 and ~ 10 % higher than in the AC-36 and Al/Dia respectively. The catalytic activity of Al-Si RB is still 70 hours and completely restored by acetone regeneration.

**Keywords:** aluminosilicate, dipentene, isomerization, camphene, the catalyst acidity,  $\alpha$ -pinene, the specific surface.

Kustov L.M.

**Disclosure of cycles of aromatic and naphthenic hydrocarbons is a new way to improve the quality of fuels ..... 18**

Disclosure of cycles of naphthenic and aromatic compounds considered in recent years as one of the ways to improve the quality of motor fuels. In the gasoline the disclosure of monocyclic compounds such as di- and trialkylcyclohexanes allows to produce a high-octane components –  $C_7$ – $C_{10}$  isoparaffins, in the case of diesel fuels containing significant amounts of bi- and polycyclic compounds such as triatomic derivatives like naphthalene (decalin), phenanthrene, indane, etc. it will receive a monocyclic compounds and alkanes, which could reduce the freezing temperature of the fuel, and in the case of a linear alkanes predominantly – to improve the cetane number. We made a brief analysis of available data on the disclosure of cyclic compounds on oxide and zeolite deposited catalysts.

**Keywords:** aromatic hydrocarbons, catalysts, polycyclic naphthenes, cetane number.

Solov'ev S.A.

**Oxidative conversion of methane on structured catalysts Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite ..... 31**

There is presentation of results of studies of the catalytic properties Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites deposited on the ceramic honeycomb structure of the synthetic cordierite matrix block, in the oxidative conversion of methane. The tests of the pre-reduced catalyst were carried out in the flow type reactor (composition of the reaction mixture during the oxidation of methane 2–6 % CH<sub>4</sub>, 2–9 % O<sub>2</sub> and Ar, with carbon dioxide and oxy carbon dioxide conversion of methane 2–6 % CH<sub>4</sub>, 6–12 % CO<sub>2</sub>, 0–4 % O<sub>2</sub> and Ar). Physico-chemical studies included a control of carbon formation and the oxidation, bond strength of Ni–O, the phase composition of samples on a diffractometer HZG-4C. The authors have shown that structured Ni–Al-catalysts are significantly higher than traditional granular contacts in catalytic performance in carbon dioxide conversion of methane. Increase of the stability of their performance is achieved by regulation of acid-base properties of the surface

основных свойств поверхности при введении оксидов щелочных металлов (Na, K), что обусловлено замедлением зауглероживания поверхности. Установлено, что оксиды РЗМ с невысоким редокс-потенциалом ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) повышают активность и стабильность работы катализаторов Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит в реакциях глубокого и парциального окисления и углекислотной конверсии метана. В присутствии катализатора ( $\text{NiO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )/кордиерит процесс углекислотной конверсии метана можно интенсифицировать введением в реакционную газовую смесь кислорода, что приводит к снижению температуры достижения высокой конверсии и практически не влияет на селективность по  $\text{H}_2$ .

**Ключевые слова:** катализатор, конверсия, кордиерит, окисление.

Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И.

## Гранулированные цеолиты без связующих веществ – синтез и свойства ..... 42

Впервые обобщены опубликованные за последние 15–20 лет сведения по синтезу и основным показателям качества – степени кристалличности, адсорбционным емкостям по  $\text{H}_2\text{O}$ , RSH,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , а также механической прочности цеолитов A и X без связующих веществ, гранулы которых представляют единые сростки кристаллов. Рассмотрены варианты их синтеза. Проведено сравнение указанных показателей этих кристаллических алюмосиликатных микро-, мезо- и макропористых материалов с цеолитсодержащими адсорбентами со связующими материалами. Показано, что гранулированные цеолиты A и X без связующих веществ по адсорбционной емкости и механической прочности превосходят аналоги со связующими материалами, широко применяемые в адсорбционных процессах. Большая часть разработанных способов приготовления этих цеолитных материалов прошла опытно-промышленные испытания, а некоторые уже внедрены ООО «Салаватский катализаторный завод» (Цеолиты синтетические: NaA-BS CTO 05766575-109-2008, KA-BS TU 2161-126-05766575-2005), ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» [CaA-U (5A) TU 2163-004-05766557-97, цеолит KA-U(улучшенный) (3A) TU 2163-006-05766557-98, цеолит NaA-U(улучшенный) (4A) TU 2163-003-05766557-97] и ООО «Завод молекулярных сит “Реал Сорб”» (NaA TU 2163-005-21742510-2004, KA-NPG TU 2163-009-21742510-2005, CaA-NPG TU 2163-006-21742510-2004). Сформулированы основные направления исследований в этой области в ближайшей перспективе.

**Ключевые слова:** гранулированные цеолиты A и X, каолин, связующие вещества.

Кленов О.П., Носков А.С.

## Вычислительная гидродинамика в разработке каталитических реакторов ..... 52

Вычислительная гидродинамика становится важным инструментом в исследовании процессов и аппаратов химической технологии (в частности, доля работ с применением этого метода составила в 2010 г. почти 6 % от числа всех публикаций по химической технологии и издательства «Elsevier Science»). Возможности вычислительной гидродинамики показаны на трех примерах из разных областей химической технологии: разработки метода загрузки трубчатого реактора паровой конверсии природного газа, исследовании теплопереноса в реакторе гидрирования растительных жиров при замене катализатора, изучении переходных процессов в автомобильном нейтрализаторе. Верификация результатов вычислительной гидродинамики была выполнена сравнением с экспериментальными данными при разработке метода загрузки трубчатого реактора на примере решения задачи торможения частицы катализатора потоком воздуха. Полученные данные сопоставлены с классическими результатами измерения аэродинамического сопротивления шара и цилиндра и являются дальнейшим развитием работ по обтеканию потоком частиц сложной формы. В работе приведены результаты обследования реактора гидрирования жиров с учетом возможности разогрева потока и его равномерного распределения перед подачей на слой катализатора. Показано, что конструкция реактора не обеспечивает необходимого качества однородности реакционного потока, требуется модификация нагревательных элементов. Эффективность вычислительной гидродинамики для изучения быстрых процессов с химической реакцией показана на примере исследо-

with the introduction of alkali metal oxide (Na, K), due to the slowdown of surface coking. Established that the oxides of rare-earth metals with a low redox potential ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) increases the activity and stability of the Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /cordierite catalysts in the reactions of deep and partial oxidation of carbon dioxide and methane conversion. In the presence of a catalyst ( $\text{NiO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )/cordierite the carbon dioxide methane conversion process can be intensified by oxygen introducing into the reaction gas mixture, which leads to lower of temperatures to achieve high conversion and no effect on the selectivity of  $\text{H}_2$ .

**Keywords:** catalyst, conversion, cordierite, oxidation.

Pavlov M.L., Travkina O.S., Kutevov B.I.

## Granulated zeolites without binding agents – synthesis and properties ..... 42

For the first time the authors summarized published over the last 15–20 years, information on the synthesis and the main indicators of quality – the degree of crystallinity, adsorption capacity of  $\text{H}_2\text{O}$ , RSH,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$ , as well as the mechanical strength of zeolites A and X without a binder, which granules are uniform aggregates of crystals. The ways for their synthesis are considered. A comparison of these indicators of crystalline aluminosilicate micro-, meso- and macroporous materials with zeolite adsorbents with bonding materials. It is shown that granulated zeolites A and X without a binder in the adsorption capacity and mechanical strength are superior to analogues with binding materials, widely used in adsorption processes. Most of the developed methods for preparing of these zeolite materials had pilot testing, and some have already been introduced at «Salavat Catalyst Plant» (Synthetic Zeolites: NaA-BS STO 05766575-109-2008, KA-BS TU 2161-126-05766575-2005), «Ishimbai specialized chemical plant of catalysts» [CaA-U (5A), TU 2163-004-05766557-97, zeolite KA-I (improved) (3A), TU 2163-006-05766557-98, zeolite NaA-I (improved) (4A), TU 2163-003-05766557-97] and at «Plant of molecular sieves “Real Sorb”» (TU 2163-005-21742510-2004 NaA, KA-NPG TU 2163-009-21742510-2005, NPG-CaA TU 2163-006-21742510-2004). The main directions of research for this area in the near future are formulated.

**Keywords:** granular zeolites A and X, kaolin, binders.

Klenov O.P., Noskov A.S.

## Computational fluid dynamics in the design of catalytic reactors ..... 52

Computational fluid dynamics has become an important tool in studying the processes and apparatuses of chemical technology (in particular, the proportion of papers using this method in 2010 was almost 6 % of all publications in chemical engineering publishing «Elsevier Science»). Capabilities of computational fluid dynamics are shown in three examples from different areas of chemical technology: developing a method of tubular reactor loading in natural gas steam reforming, the study of heat transfer in the reactor of vegetable fats hydrogenation at the catalyst replacing, the study of transients in the automotive converter. Verification of the computational fluid dynamics results was performed by comparison with experimental data at developing of loading method in tubular reactor as an example the solution of the catalyst particles deceleration by air flow. The obtained data are compared with the classical results of measurements of aerodynamic drag of the sphere and cylinder are a further development work on the flow past a stream of complex shape particles. The paper presents the results of survey of the fats hydrogenation reactor with the possibility of flow heating and even distribution before applying to the catalyst bed. It is shown that the design of the reactor does not provide the necessary quality of homogeneity of the reaction stream, it's necessity to modify the heating elements. Effectiveness of computational fluid dynamics to study fast processes with chemical reaction is shown by the example of the study of transients in automotive catalytic converter (the influence of

вания переходных процессов в автомобильном каталитическом нейтрализаторе (влияние гидродинамики потока и теплопереноса на тепловой режим в сотовой частице катализатора очень сложно исследовать экспериментальными методами). Применение вычислительной гидродинамики позволяет значительно сократить временные и стоимостные затраты на разработку и оптимизацию конструкций эффективных каталитических реакторов с неподвижным, кипящим или движущимся слоем (в частности, многофазных реакторов с мешалками), а также смесителей, адсорберов, барботеров и других аппаратов химической технологии с движущимися средами.

**Ключевые слова:** аэродинамическое торможение частицы катализатора, вычислительная гидродинамика, переходные процессы в сотовой частице катализатора, распределение потока в каталитическом реакторе, теплоперенос, уравнения Навье–Стокса.

Машковцев М.А., Худорожков А.К., Бекк И.Э., Порсин А.В., Просвирин И.П., Рычков В.Н., Бухтияров В.И.

### Подбор модифицирующих добавок для повышения устойчивости Pd-катализаторов дожигания метана к водяным парам ..... 63

В статье рассмотрена проблема дожигания метана в выхлопных газах автомобильных двигателей, работающих на природном газе. В традиционных нейтрализаторах используется катализатор PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, основной недостаток которого – снижение активности под действием водяных паров, всегда присутствующих в выхлопных газах. Для повышения устойчивости к водяным парам приготовлена и исследована серия бинарных катализаторов PdO–Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me – Co, Cu, Fe, Ni, Mn и Sn). Сравнительные испытания в условиях, моделирующих процесс дожигания метана в автомобильных нейтрализаторах, показали, что Pd-катализаторы, промотированные оксидами никеля, кобальта и олова, более устойчивы к ингибирующему действию водяных паров. В качестве критериев устойчивости катализаторов в присутствии водяных паров выделены высокая кристалличность нанесенного PdO и равномерное распределение его по поверхности модифицированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оптимизация содержания и способа введения промоторов позволяют практически полностью исключить дезактивацию Pd-катализаторов под действием водяных паров.

**Ключевые слова:** биметаллические, нанесенные Pd-катализаторы, дезактивация в присутствии воды, окисление метана, РФА, РФЭС, стабильность.

Дульнев А.В., Обысов А.В.

### Опыт промышленной эксплуатации и пути совершенствования нанесенных Ni-катализаторов риформинга природного газа..... 71

В ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» разработана технология получения носителей для катализаторов риформинга методом шликерного литья под давлением. Данная технология позволила не только расширить возможность получения носителей разных сложных геометрических форм, но и производить носители на основе чистого оксида алюминия (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) без добавок кальция и магния, обеспечивая катализатору повышенную стабильность даже в сложных условиях эксплуатации. В статье представлены результаты разработки и промышленной эксплуатации НИАП-03-01 – катализатора конверсии природного газа с гранулами в форме цилиндров с семью отверстиями и двояковыпуклыми торцами, а также НИАП-03-01SH – катализатора нового поколения с гранулами в форме перфорированных шаров, применение которого в промышленности открывает значительные перспективы в повышении производительности и технико-экономических показателей паровой конверсии метана в трубчатых печах.

**Ключевые слова:** катализатор, конверсия природного газа, носитель, риформинг.

flow hydrodynamic and heat transfer on the thermal regime of the cellular catalyst particles is very difficult to investigate by experimental methods). Application of computational fluid dynamics can significantly reduce time-cost to develop and optimize designs of effective catalytic reactors with a fixed, fluidized or moving bed (in particular, multi-phase reactors with stirrers), as well as mixers, adsorbers, bubblers and other apparatuses of chemical technology with moving media.

**Keywords:** aerodynamic braking of catalyst particles, computational fluid dynamics, transients in cellular catalyst particles, flow distribution in a catalytic reactor, heat transfer, Navier-Stokes equations.

Mashkovtsev M.A., Hudorozhkov A.K., Beck I.E., Poršin A.V., Prosvirin I.P., Rychkov V.N., Bukhtiyarov V.I.

### Selection of modifying additives to enhance the stability of methane burning Pd-catalysts to water vapor ..... 63

The article discusses the problem of methane post-combustion in the exhaust gases of automobile engines fueled by natural gas. In conventional converters PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is used, which main drawback is activity decreasing under the influence of water vapor that always present in exhaust gases. To increase the resistance to water vapor a series of binary catalysts PdO–Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me – Co, Cu, Fe, Ni, Mn and Sn). Comparative tests under conditions simulating the process of methane post-combustion in the automotive converters have shown that Pd-catalysts promoted with oxides of nickel, cobalt and tin are more resistant to the inhibitory effect of water vapor. The stability of catalysts in the presence of water vapor caused by high PdO crystallinity and its uniform distribution over the surface of modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Optimization of quantity and route of promoters adding will almost completely eliminate the deactivation of Pd-catalysts under the influence of water vapor.

**Keywords:** bimetallic deposited Pd-catalysts, deactivation in the presence of water, methane oxidation, XRD, XPS, stability.

Dulnev A.V., Obysov A.V.

### Experience in commercial operation and ways to improve the deposited Ni-catalysts for reformation of natural gas ..... 71

In «NIAP-KATALIZATOR» company the production technology of supports for reforming catalysts by slip casting under pressure is developed. This technology made possible not only to expand the possibility to produce supports of different complex geometrical shapes, but also to produce supports on the basis of pure aluminum oxide (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) without calcium and magnesium supplements, providing increased stability of a catalyst for even in adverse conditions. The article presents the results of development and commercial exploitation of NIAP-03-01 – a catalyst for natural gas conversion with cylinders with seven holes and biconvex ends granules shape, and NIAP-03-01SH – a new generation catalyst with of granules in the form of perforated balls, which use in the industry offers significant promise in enhancing productivity and techno-economic performance in methane steam reforming in tubular furnaces.

**Keywords:** catalyst, natural gas conversion, support, reforming.

## Информационные сообщения

Самарина А.С.

### MI0GE-2011, RPGC-2011..... 80

## Information

Samarina A.S.

### MI0GE-2011, RPGC-2011..... 80