

## КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Иванов Д.П., Пирютко Л.В.

### Гидроксилирование фенола закисью азота ..... 9

Гидроксилирование фенола закисью азота на цеолитных катализаторах открывает новый перспективный путь для разработки газофазного процесса получения дигидроксибензолов (ДГБ), относящихся к числу важнейших полупродуктов современной органической химии. Процесс на основе этой реакции может стать альтернативой существующим жидкофазным процессам, основанным на использовании пероксида водорода в качестве окислителя. В настоящей работе изучены закономерности окисления фенола закисью азота на цеолите MFI в диапазоне температур реакции 450–500 °С при временах контакта 1,7–3,4 с. Производительность по ДГБ в расчете на единицу веса катализатора составила 2,3 ммол/г·ч. По степени использования окислителя и по соотношению изомеров дигидроксибензолов процесс с участием закиси азота имеет преимущество перед другими технологиями. А именно, более полную степень использования окислителя (селективность превращения закиси азота в ДГБ составляет 74 %) и отношение гидрохинона к пирокатехину в продуктах реакции 1,2–1,4.

**Ключевые слова:** гидроксилирование фенола, дигидроксибензолы, закись азота, цеолитные катализаторы.

Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Соколова С.В., Мурашева О.П.

### Получение этилена и пропилена из природного газа через промежуточный синтез хлористого метила и последующий его каталитический пиролиз ..... 15

Исследован оригинальный 2-ступенчатый процесс получения этилена и пропилена из природного газа каталитическим пиролизом хлористого метила, произведенного методом окислительного хлорирования метана. Изучена кинетика процесса каталитического пиролиза хлористого метила на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34, определены параметры проведения процесса, обеспечивающие при 70 %-ной конверсии хлористого метила селективность по этилену 45 %, пропилену – 35 %. Изучена кинетика процесса окислительного хлорирования метана на катализаторе, представляющем нанесенную на носитель смесь хлоридов меди, калия и лантана. На основе результатов кинетических исследований в данной работе проведены испытания процесса окислительного хлорирования метана на опытной установке в реакторах различного типа – с псевдооживленным слоем катализатора (диаметр – 400 и 45 мм), трубчатом (диаметр – 27 мм) и на опытно-промышленной установке в 2-ступенчатом адиабатическом реакторе (диаметр – 800 мм). Процесс проверен с распределенной на каждую ступень подачей кислорода при температуре 300–320 °С на входе и 400–420 °С на выходе из слоя катализатора. Селективность образования хлористого метила в сумме хлорметанов равна 90 %. Разработана принципиальная схема сбалансированного по хлору процесса получения этилена и пропилена из природного газа, определены условия осуществления реакций оксихлорирования метана и пиролиза хлористого метила в промышленных реакторах. Реализация процесса возможна прежде всего на заводах, нуждающихся в этилене для увеличения выпуска дефицитного винилхлорида, и имеющих опыт работы с соляной кислотой и хлорпроизводными углеводородов.

**Ключевые слова:** метан, этилен, пропилен, олефины низшие, метил хлористый, пиролиз каталитический, катализатор силикоалюмофосфатный SAPO-34, окислительное хлорирование.

**Селективное газофазное окисление этанола молекулярным кислородом на оксидных и золотосодержащих катализаторах ..... 20**

Быстрый рост производства биоспиртов, в первую очередь биоэтанола, позволяет рассматривать их в качестве перспективного возобновляемого химического сырья для получения многих полезных продуктов органического синтеза. Для разработки новых «зеленых» технологий переработки этанола в продукты с добавленной стоимостью проведено систематическое исследование селективного превращения этанола в условиях окисления молекулярным кислородом в проточном газофазном режиме на таких катализаторах, как  $V_2O_5-TiO_2$ , смешанные оксиды V-Mo-Te, V-Mo-Nb и V-Mo-Te-Nb, а также золото, нанесенное на оксидные носители. Каталитическую активность определяли в условиях температурно-программируемой реакции при атмосферном давлении на газовой смеси состава (мол.%): EtOH – 2, O<sub>2</sub> – 18, He – 80, при объемной скорости подачи смеси 3600 ч<sup>-1</sup>, на катализаторе фракции 0,25–0,5 мм. В ряде случаев показана возможность эффективного превращения этанола в продукты парциального окисления и сопутствующих превращений – ацетальдегид (выход 90–99 %), уксусную кислоту (выход 92–98 %, производительность > 3 г г-кат.<sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>), смесь уксусной кислоты и этилацетата (соотношение ~ 1 : 1, суммарный выход > 90 %).

**Ключевые слова:** селективное газофазное окисление, этанол, ацетальдегид, уксусная кислота, гетерогенный катализ.

Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захаров В.П., Мингалеев В.З., Захарова Е.М.

**Синтез полиизопрена на модифицированных в турбулентных потоках титановых катализаторах ..... 25**

В настоящее время для получения стереорегулярного полиизопрена, являющегося одним из крупнотоннажных продуктов современного производства синтетического каучука, широко используют микрогетерогенный титановый катализатор. В работе рассмотрены закономерности формирования титанового катализатора при температурах (-10)÷(-15) °С и полимеризации изопрена в среде алифатического растворителя (изопентан) в условиях изменения гидродинамического режима движения суспензии каталитически активных частиц. Для этих целей проводили интенсификацию перемешивания за счет турбулизации потока суспензии во внешнем контуре циркуляции в течение всего процесса формирования активных центров и их отбора на полимеризацию. Впервые на этой стадии использован малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. Полимеризация изопрена протекает на одном типе центров, формирующих полимер с узким молекулярно-массовым распределением (коэффициент полидисперсности 2,1–2,8). При гидродинамическом воздействии на промышленный микрогетерогенный титановый катализатор при его предварительном формировании за счет циркуляции в трубчатом аппарате диффузор-конфузорной конструкции можно получить более реакционноспособные центры роста макромолекул. Это обуславливает синтез более стабильного по параметру «вязкость по Муни» высокомолекулярного полиизопрена. Модификация титанового катализатора за счет гидродинамического воздействия на суспензию каталитически активных частиц при формировании каталитической системы является эффективным способом совершенствования соответствующей стадии промышленного производства полиизопрена.

**Ключевые слова:** титановый катализатор, полимеризация изопрена, активные центры, турбулентный аппарат.

## КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренев А.В., Булучевский Е.А., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А., Лихолобов В.А., Василевич А.В.

**Механохимический синтез  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> как предшественника массивного высокодисперсного катализатора гидрогенизационных процессов переработки нефтяных фракций** ..... 30

В работе показана возможность синтеза массивных катализаторов с использованием метода механохимической активации (МХА), являющегося основой для создания безотходных технологий производства катализаторов с размерами частиц менее 10 мкм. Методом МХА синтезированы предшественники Ni-Mo катализаторов гидрогенизационных процессов. С использованием методов ДТА, РФА, ТПВ и низкотемпературной адсорбции изучены химический, фазовый состав и удельная поверхность механоактивированных композитов с атомным соотношением Ni : Mo = 1,0 и 1,4. Установлено, что в процессе совместной МХА Ni- и Mo-содержащих солей протекают твердофазные реакции с образованием сложных рентгеноаморфных соединений, которые после прокаливании при 520 °С образуют молибдаты никеля, практически полностью состоящие из высокоактивной модификации  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>, сульфидирование которой вызывает образование фаз MoS<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Проведены сравнительные испытания сульфидных катализаторов – массивного (Ni : Mo = 1,4) и промышленного нанесенного – в модельных реакциях превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена при температуре 350 °С, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, соотношении водород/сырье, равном 600. По составу продуктов превращения 1-метилнафталина и дибензотиофена на промышленном и массивном катализаторах сделан вывод о более высокой гидрирующей активности массивного катализатора.

**Ключевые слова:** массивный высокодисперсный катализатор гидропереработки, механохимическая активация,  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>.

Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И.

**Гидроизомеризация бензола на катализаторах Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** ..... 37

Процесс гидроизомеризации бензола является одним из перспективных процессов, позволяющих превращать бензол в метилциклопентан (МЦП) – экологически более чистый и октаноповышающий компонент моторных топлив. В работе изучены особенности реакции гидроизомеризации бензола в МЦП на каталитической системе Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MOR-морденит). С целью оптимизации состава катализатора исследовано влияние кислотных свойств носителя и предшественника платины (в виде [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) на выход целевого продукта. Изменение кислотных свойств поверхности осуществляли, вводя в носитель оксид алюминия в количестве от 30 до 95 мас.%. Каталитическую активность образцов измеряли в реакциях гидроизомеризации циклогексана и смеси бензол/*n*-гептан (20/80 по массе) в проточном реакторе в области температур 250–350 °С при давлении 1,5 МПа, H<sub>2</sub>/СН = 3/1, объемная скорость подачи циклогексана 6 ч<sup>-1</sup>, смесового сырья 2 ч<sup>-1</sup>, объем катализатора 2 см<sup>3</sup>, фракция 0,25–0,75 мм. Установлено, что наиболее эффективным в изомеризации циклогексана, *n*-гептана и гидроизомеризации

бензола является платиносодержащий катализатор (0,3 мас.% Pt), носитель которого содержит 30 мас.% MOR и 70 мас.%  $Al_2O_3$ . Максимальный выход целевых продуктов изомеризации в присутствии данного катализатора достигается в области температур 280–310 °С, термодинамически благоприятных для процесса образования метилциклопентана из бензола, что свидетельствует о его перспективности для применения в гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. Применение в качестве предшественника платины кислоты  $H_2PtCl_6$  обеспечивает доступность реагентов для приготовления промышленных партий катализатора и ценовую привлекательность для его промышленного производства.

**Ключевые слова:** морденит, платиновые катализаторы, гидроизомеризация бензола.

## КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Михайличенко А.И.,  
Конькова Т.В., Хорошилов А.В.

**Синтез и каталитические свойства наноструктурированного  $Mn/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  в реакции окисления монооксида углерода** ..... 44

Для разработки эффективных катализаторов детоксикации техногенных загрязнителей, не содержащих благородные металлы, синтезирован наноструктурированный твердый раствор  $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ . Методами ДТА, РФА, лазерной масс-спектрометрии и низкотемпературной адсорбции азота исследованы его химический и фазовый состав, текстурные характеристики. Проточным методом определена активность твердого раствора в реакции окисления монооксида углерода в интервале температур 20–300 °С, при атмосферном давлении, объемной скорости газовой смеси  $1800\text{ ч}^{-1}$  и составе газовой смеси (об.%):  $CO - 3,6$ ;  $O_2 - 8,0$ ;  $N_2 - \text{баланс}$ . Показано, что активность  $Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  существенно выше активности  $MnO_x$  и  $CeO_2$ : температура 100 %-ной конверсии – 92, 120, 210 °С, соответственно. Используя твердый раствор в качестве носителя, методом пропитки приготовлены наноструктурированные катализаторы  $Cu/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  и  $Ag/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ , проявляющие высокую активность в реакции окисления монооксида углерода: температура 100 %-ной конверсии – 77 и 85 °С, соответственно. Новые катализаторы представляют интерес для процессов очистки выбросов автотранспорта и промышленных предприятий.

**Ключевые слова:** диоксид церия, оксид марганца, твердый раствор, окисление CO.

## ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Симонов А.Д., Федоров И.А., Дубинин Ю.В., Языков Н.А.,  
Яковлев В.А., Пармон В.Н.

**Каталитические тепловые установки для промышленного теплоснабжения** ..... 50

Обсуждаются конструкции и результаты эксплуатации каталитических тепловых установок для сжигания твердого топлива, предназначенных для локального теплоснабжения промышлен-

ных и социальных объектов. Достоинством установок является возможность в широких пределах регулировать их тепловую мощность (от 0,5 до 10 Гкал/ч) и экологически чисто сжигать разнообразные виды твердых топлив, в том числе низкокачественные и отходы. Приведены данные по эксплуатации промышленной каталитической котельной тепловой мощностью 3 Гкал/ч.

**Ключевые слова:** каталитические теплофикационные установки, кипящий слой, сжигание топлив.

Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В., Афанасьев С.В.

### **Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов..... 57**

Прослежены этапы эволюции формы катализаторов конверсии углеводородов. На основе собственных данных показано, как менялись свойства слоя катализатора на каждом этапе. Обоснована необходимость перехода от цилиндрической базовой формы катализаторов конверсии углеводородов к сферической форме. Экспериментально и по результатам применения в промышленной трубчатой печи риформинга агрегата аммиака показано, что использование сферических гранул катализатора значительно снижает перепад давления по печи при регламентной производительности, а также позволяет увеличить производительность печи без ее реконструкции и превышения регламентного перепада. Приведены результаты точных измерений коэффициента сопротивления зернистого слоя гранул современных катализаторов сложной формы в области реальных линейных скоростей и чисел Рейнольдса. Данными макрокинетических исследований подтверждена близость поверхностных констант скорости паровой конверсии метана для никелевых катализаторов сложной формы.

**Ключевые слова:** каталитическая конверсия углеводородов, форма катализатора.

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Бокий В.А.

### **Опыт промышленной эксплуатации нанесенных сетчатых катализаторов ..... 62**

ООО «Термокем» (г. Черноголовка, Московская обл.) занимается разработкой и производством нанесенных сетчатых катализаторов с активной металлической фазой (платина, палладий, хром, кобальт, никель и др.). Получено несколько патентов РФ, утверждены технические условия, действует опытно-промышленное производство. С 2005 г. сетчатые катализаторы внедрены на 8 предприятиях России. Катализаторы применяются в стадии окисления аммиака на ряде отечественных предприятий по производству слабой азотной кислоты в агрегатах АК-72 (3,5/11 кгс/см<sup>2</sup>), УКЛ-7 (7,3 кгс/см<sup>2</sup>) и агрегатах под атмосферным давлением (1/3,5 кгс/см<sup>2</sup>), в производстве гидроксиламинсульфата (ГАС) и в устройствах каталитического дожигания промышленных газовых выбросов. Возможно их применение при гидрировании, дожигании выхлопов двигателей внутреннего сгорания, в процессах нефтепереработки.

**Ключевые слова:** нанесенные металлические катализаторы, промышленное применение, конверсия аммиака, каталитическое дожигание, промышленных выбросов.

Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Чернов М.П., Печериченко В.А.

**Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое ..... 65**

Для процесса дегидрирования изобутана в кипящем слое разработан микросферический алюмохромовый катализатор КДМ, обладающий высокой каталитической активностью, селективностью и термостабильностью. Технология приготовления КДМ основана на использовании алюмооксидного носителя, полученного методом центробежной термоактивации (ЦТА) гиббсита – технологии Цефлар<sup>ТМ</sup>. Данная технология позволяет регулировать в широких пределах фазовый состав продукта ЦТА и синтезировать на его основе носитель с заданными структурными и текстурными характеристиками. Технология производства носителя и катализатора освоена на промышленном уровне (ЗАО «Алтайлюминофор»). Начиная с 2008 г. катализатор КДМ введен в эксплуатацию на некоторых предприятиях: ЗАО «СИБУР Холдинг» и ЗАО «Экоойл» (г. Омск). Опыт промышленной эксплуатации показал, что работа на смеси ИМ-2201 с КДМ существенно снижает расходные нормы катализатора (кг/т изобутилена): с 22–23 на чистом ИМ-2201 до 8–9,5 на смеси КДМ и ИМ-2201. Для дальнейшего усовершенствования катализатора КДМ проведены фундаментальные исследования природы активного компонента катализатора: определена роль различных состояний нанесенных оксидных частиц хрома в процессе дегидрирования и разработаны подходы целенаправленного регулирования содержания активных и селективных хромосидных частиц. В результате разработана модификация катализатора, которая по показателям активности и селективности превышает показатели исходного катализатора КДМ на 2–4 мас. %.

**Ключевые слова:** микросферический алюмохромовый катализатор, дегидрирование, продукт центробежной термоактивации гиббсита.

Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Кузьмина О.В., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р.

**Опытно-промышленные испытания нового отечественного катализатора ЖКД дегидрирования изоамиленов в изопрен ..... 76**

В настоящее время на заводе СК ОАО «Нижнекамскнефтехим» при дегидрировании изоамиленов в изопрен используется катализатор КДОМ-08 с недостаточно высоким выходом изопрена в течение всего срока промышленной эксплуатации. Для повышения эффективности процесса необходимы более стабильные и высокоактивные катализаторы. В рамках выполнения постановления Правительства РФ № 218 были разработаны железосолиевые катализаторы ЖКД-1 и ЖКД-2 путем усовершенствования рецептуры и оптимизации фазового состава за счет правильного подбора соотношения исходных компонентов. Для оценки возможности перехода на эксплуатацию новых железосолиевых катализаторов отечественного производства проведены опытно-промышленные испытания ЖКД-1 и ЖКД-2 на заводе СК ОАО «НКНХ» при дегидрировании метилбутенов в изопрен в адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора. За базу сравнения выбран катализатор КДОМ-08, эксплуатирующийся в реакторе 1 первой системы в количестве 25 т. Катализаторы ЖКД-1 и ЖКД-2 были загружены в реакторы 7 и 8 четвертой системы, работающие параллельно. Показано, что катализатор

КДОМ-08 в промышленных условиях работает более эффективно при нагрузках 1–2 т/ч в течение 1–3 тыс. часов, после чего эксплуатационные показатели снижаются в результате его постепенной дезактивации. По выходу изопрена катализаторы ЖКД-1 и ЖКД-2 существенно превосходят промышленный аналог. Выявлено, что более эффективная эксплуатация даже на более поздних сроках (4–5 тыс. ч) при расходах сырья 1–2 т/ч наблюдается при работе катализатора ЖКД-2, а ЖКД-1 до 5 тыс. ч имеет лучшие показатели активности (30–33 %) и селективности (87–92 %) при более высоких нагрузках 2,3–3,0 т/ч. Из анализа работы катализаторов за последние 1 тыс. ч следует, что при одинаковых температурах ведения процесса (619 °С) и равных нагрузках по сырью (2,5 т/ч) ЖКД-1 и ЖКД-2 эксплуатировались при меньшем разбавлении сырья паром (6,1 т/т) по сравнению с КДОМ-08 (6,8 т/т). После реконструкции реакторов 7 и 8, позволившей уменьшить массу загруженного катализатора с 25 до 17 т, суточная выработка изопрена на 1 т катализатора увеличилась почти в 2 раза. Очевидно, что более высокие активность и селективность, а также меньший объем загрузки делает эксплуатацию ЖКД-1 и ЖКД-2 экономически целесообразной.

**Ключевые слова:** железокалиевый катализатор, получение изопрена, дегидрирование изоамиленов в изопрен.

## БИОКАТАЛИЗ

Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С.,  
Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р.

**Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел и жиров ..... 84**

Обзор посвящен проблеме получения моторных топлив из возобновляемого сырья путем каталитической переработки неприщевых растительных масел и жиров. Дана характеристика различных видов неприщевых сырья: водорослей, непригодных для питания растений, продуктов переработки древесины, отработанных жиров и масел. Рассмотрены каталитические процессы получения биодизеля 2-го поколения путем гидродеоксигенации и деоксигенации триглицеридов, жирных кислот и их производных. Дана краткая информация о катализаторах деоксигенации жирных кислот. Особое внимание уделено рассмотрению механизма и кинетики реакции деоксигенации. На основании кинетических и квантово-химических исследований с привлечением литературных данных авторами предложен механизм деоксигенации, объясняющий наблюдаемые зависимости вкладов декарбонилирования и декарбонирования от условий реакции (концентрации стеариновой кислоты, воды, катализатора, давления водорода и CO, температуры). Приведены примеры применения углеводородного биодизеля на транспорте.

**Ключевые слова:** возобновляемое сырье, деоксигенация, каталитические методы, кинетика, механизм.

## ХРОНИКА

**Владимир Михайлович Капустин  
(Юбилей 60 лет) ..... 92**