

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ОАО «Нижнекамскнефтехим» 7

Гафуров И.Р., Бусыгин В.М.

Взаимодействие высшей школы и производства.

Из опыта сотрудничества ОАО «Нижнекамскнефтехим» и ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» 8

Сафин Д.Х., Гильмуллин Р.Р., Гильманов Х.Х.

Деактивирующее действие диоксида углерода на железооксидный катализатор в процессе

дегидрирования метилбутенов.....13

Для улучшения технико-экономических показателей 2-стадийного производства изопрена из изопентана изучены особенности наиболее энергоемкой, второй стадии процесса – дегидрирования метилбутенов. В частности, изучено влияние диоксида углерода, образующегося при саморегенерации железооксидного катализатора (по реакции $C_{\text{кокс}} + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$), на конверсию метилбутенов и селективность по изопрену. Установлено, что присутствие CO_2 в реакционной шихте оказывает существенное влияние на конверсию метилбутенов: при содержании в сырье 1,5 мас.% CO_2 конверсия метилбутенов снижается на 5–6 %. Показано, что CO_2 обратимо дезактивирует катализатор и при прекращении его поступления активность катализатора восстанавливается (выход изопрена постепенно возвращается к исходному значению). Скорость восстановления зависит от концентрации и продолжительности воздействия диоксида углерода. Обработка катализатора паром в отсутствие реакционной смеси приводит к быстрой регенерации катализатора. Сделан вывод, что при реализации 2-ступенчатой технологии дегидрирования метилбутенов, основной целью которой является повышение конверсии метилбутенов до 35–40 %, особое значение приобретают мероприятия по постоянному контролю за содержанием CO_2 в контактом газе первой степени дегидрирования и по подбору оптимальных режимов работы железооксидного катализатора (температура, соотношение пар: сырье и т.д.) для снижения его коксуемости.

Ключевые слова: железооксидный катализатор, дегидрирование, метилбутены, изопрен, дезактивация катализатора, диоксид углерода, восстановление активности.

Шарифуллин Р.Р., Сафина Л.Р., Биктимерова А.С.,
Габдулхакова Н.С., Сафин Д.Х.

Некоторые физико-химические характеристики полиэфиров, полученных с применением диметаллоцианидных катализаторов18

Высокомолекулярные разветвленные простые полиэфиры (ПП) на основе оксидов пропилена и этилена применяются в качестве активной основы композиций дезэмульгаторов нефтяных эмульсий. В работе исследованы особенности процесса полимеризации оксида пропилена в присутствии диметаллоцианидных катализато-

ров на примере ГП на основе моноэтиленгликоля и глицерина при варьировании молекулярной массы в интервале 6000–150000. Полимеризацию проводили в лабораторном реакторе при 110–120 °С, концентрации катализатора от 50 до 300 ppm. Для образцов ПП определены: вязкость, йодное число, молекулярно-массовые характеристики. Показано, что ПП с молекулярной массой 6000–40000 характеризуются узким молекулярно-массовым распределением (ММР), низким содержанием непредельных примесей. При дальнейшем повышении молекулярной массы ПП наблюдается уширение ММР, значение полидисперсности достигает 2,5–3,9, что связано с образованием низкомолекулярных непредельных и бифункциональных ПП. Результаты работы можно использовать при создании технологии получения ПП с использованием диметаллоцианидных катализаторов.

Ключевые слова: простые полиэфиры, оксид пропилена, диметаллоцианидный катализатор, молекулярная масса, индукционный период.

Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Макашкин Л.Л., Адонин Н.Ю., Приходько С.А., Пай З.П., Пармон В.Н.

Синтез иминодиуксусной кислоты в микроканальном реакторе23

Исследованы особенности синтеза иминодиуксусной кислоты (ИДУК) путем дегидрирования диэтанолamina (ДЭА) на катализаторе Cu/ZrO_2 в проточном микроканальном реакторе в сопоставлении с синтезом в автоклаве. Найдено, что удельные производительности реакторов в расчете на реакционный объем и на массу катализатора в микроканальном реакторе составляют $4,38 \text{ г}_{\text{ИДУК}}/(\text{см}^3 \cdot \text{ч})$ и $0,49 \text{ г}_{\text{ИДУК}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, соответственно, в то время как в автоклаве – $0,018 \text{ г}_{\text{ИДУК}}/(\text{см}^3 \cdot \text{ч})$ и $0,46 \text{ г}_{\text{ИДУК}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Анализ кинетических данных свидетельствует о том, что синтез ИДУК протекает в две стадии с образованием промежуточного продукта N-(2-гидроксиэтил)глицина (ГЭГ). Предложена формальная 2-стадийная кинетическая схема этого процесса и рассчитаны кажущиеся константы скоростей стадий. Обнаружено, что кажущиеся константы скорости стадий при осуществлении синтеза в микроканальном реакторе на несколько порядков превосходят соответствующие константы при синтезе в автоклаве. Удельная производительность, рассчитанная на реакционный объем для микроканального реактора, также на два порядка выше, чем для автоклава, что свидетельствует о существенной интенсификации процесса в каналах субмиллиметровых размеров за счет высокой эффективности тепло- и массопереноса.

Ключевые слова: иминодиуксусная кислота, дегидрирование, диэтанолamin, катализатор, микроканальный реактор, автоклав.

Меньшиков В. А., Семенов И. П.

Разработка процесса получения этилацетата дегидрированием этанола.....32

Работа посвящена разработке отечественного процесса каталитического дегидрирования этанола в этилацетат – продукт, широко используемый в качестве растворителя в производстве лакокрасочных материалов, лекарственных веществ, печатных красок для пищевой промышленности. Процесс является альтернативой традиционному способу производства этилацетата

– этерификации уксусной кислоты этанолом. Единственным сырьем в разрабатываемом процессе является этанол (биоэтанол). По сравнению с традиционным, процесс, несмотря на обратимость, является практически безотходным по сырью, отсутствуют агрессивные среды и сточные воды. Для дегидрирования этанола в этилацетат использовали промышленные катализаторы типа НТК, различающиеся химическим составом (производитель – ОАО «Дорогобуж»). Испытания катализаторов проводили в проточной установке в области температур 230–300 °С и давлений 0,1–2,0 МПа. Наилучшие результаты получены на катализаторе НТК-4: он позволяет достигать конверсии этанола за проход от 40 до 63 %, при этом селективность процесса составляет 86–94%. Катализатор НТК-4 показал надежную работу и воспроизводимость результатов в условиях лабораторных испытаний, предполагается опробование процесса в пилотной установке. Процесс интересен предприятиям небольшой мощности (не готовым работать с серной кислотой по традиционному методу), осуществляющим деятельность в сфере растворителей, лакокрасочной промышленности, упаковочного материала.

Ключевые слова: этилацетат, дегидрирование этанола, получение этилацетата из этанола, катализаторы дегидрирования этанола.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Голосман Е.З., Ефремов В.Н.

Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода 36

Обобщены условия синтеза, восстановления и пассивации промышленных катализаторов метанирования. Приведены требования по подготовке катализаторов к эксплуатации. Рассмотрены основные характеристики промышленных катализаторов метанирования и условия их эксплуатации. Отмечено, что отечественные катализаторы серии НИАП-07 (НКМ) имеют срок службы не менее 15 лет. Показано, что разработанный новый высокоэффективный никелевый катализатор метанирования имеет пониженную температуру активации и может изготавливаться в форме колец, экструдатов или таблеток. Использование кольцевидного катализатора позволяет снизить газодинамическое сопротивление метанатора и за счет этого получить в агрегатах производства аммиака экономию по природному газу. В «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» организован промышленный выпуск катализаторов метанирования. Катализаторы серии НИАП-07 (НКМ) могут эксплуатироваться в различных технологических процессах очистки газов от оксидов углерода их гидрированием.

Ключевые слова: катализатор, метанирование, восстановление, газодинамическое сопротивление, срок эксплуатации, активность.

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

Влияние церия на трансформацию гематита и его реакционную способность в восстановительной атмосфере 55

Известно, что соединения церия широко используются в качестве промоторов в железокалиевых катализаторах дегидрирования

алкилароматических и олефиновых углеводородов. Для установления механизма и роли оксида церия в формировании каталитически активных фаз (ферритов калия) необходимо в первую очередь определить его влияние на трансформацию и реакционную способность оксида железа, содержащегося в катализаторе в количестве 50–80 % и участвующего в ферритообразовании. Изучено термическое поведение при нагревании на воздухе оксалата церия и модельной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$, являющихся основными компонентами при производстве железокалиевых катализаторов, методами рентгенофазового, термического, дисперсионного анализа, низкотемпературной адсорбции азота и температурно-программируемого восстановления водородом. Выявлена большая лабильность церианита по сравнению с гематитом. Установлено, что при введении церия в гематит повышается реакционная способность системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ и при ее термическом нагреве происходит частичное восстановление Fe_2O_3 . Полученные результаты исследований будут использованы для разработки новых железокалиевых катализаторов с повышенной каталитической активностью в реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен.

Ключевые слова: гематит, церианит, твердофазные топохимические превращения, восстановление, каталитически активная фаза.

Боканегра С.А., Гуэрто-Руиз А., Селза О.А.,
де Мигуэль С.Р.

Шпинель MgAl_2O_4 , приготовленная методом механохимического синтеза, как носитель полиметаллических катализаторов дегидрирования парафинов63

Определены каталитические свойства в реакции дегидрирования *n*-бутана биметаллических PtSn, PtGa и PtIn и триметаллических PtSnIn и PtSnGa катализаторов (с низким содержанием металла), нанесенных на MgAl_2O_4 , приготовленный новым методом механохимического синтеза. Испытания проведены в проточной и импульсной установках. Изучено влияние добавок различных промоторов (Sn, Ga and In) к Pt на активность, селективность и дезактивацию в реакции дегидрирования *n*-бутана. На некоторых катализаторах проведены эксперименты по стабильности в последовательных циклах реакция–регенерация. Для корреляции свойств металлической фазы катализаторов с каталитическими характеристиками были использованы такие методы охарактеризования, как тестовые реакции металлической фазы (дегидрирование циклогексана и гидрогенолиз циклопентана), ТПВ, РФЭС, H_2 хемосорбция и ПЭМ. Биметаллический PtSn катализатор имеет лучшие каталитические характеристики, чем PtIn и PtGa. Для PtSnM (M: In или Ga) катализаторов добавка Ga к биметаллическому катализатору практически не изменяет показатели дегидрирования, тогда как добавка In приводит к увеличению активности и селективности по бутенам. Результаты охарактеризования показывают наличие геометрических факторов для PtSn катализатора и геометрических и электронных факторов для PtIn и PtGa катализаторов. Для триметаллических катализаторов установлено наличие близких контактов между Pt, Sn и In или Ga в обоих триметаллических катализаторах, в основном обусловленных геометрическими факторами, такими как блокирование

и разбавление активных центров промоторами. В экспериментах по стабильности триметаллический PtSnIn/MgAl₂O₄ катализатор убедительно продемонстрировал наилучшие каталитические характеристики в циклах реакция–регенерация, хотя на PtSnGa и PtSn тоже получены хорошие показатели. Охарактеризование этих катализаторов после циклов показывает, что металлическая фаза в ходе циклов практически не изменилась.

Ключевые слова: дегидрирование парафинов, носитель MgAl₂O₄, механохимический синтез, PtSnIn и PtSnGa нанесенные катализаторы, охарактеризование нанесенных катализаторов.

Полотнюк О.-В. Я.

О создании катализатора КТ-1-СН производства фталевого ангидрида окислением *o*-ксилола в неподвижном слое 74

В производстве фталевого ангидрида окислением *o*-ксилола наибольшее распространение получили шариковые катализаторы: в Советском Союзе – катализатор КС-278, в зарубежной практике – катализатор Фридрихсена (F-1). Срок службы первого катализатора – 1 год, второго – 3 года. Изучая условия обтекания газом каталитических поверхностей, академик В.В. Струминский пришел к выводу, что катализаторам необходимо придавать форму, снижающую сопротивление и вероятность возникновения вихрей, т.е. трубчатую форму с длиной большей, чем у колец Рашига. Внедренный под его руководством на Лидском лакокрасочном заводе трубчатый катализатор КТ-1-СН проработал 7 лет с показателями, существенно превышающими показатели катализаторов КС-278 и F-1, а именно: выход фталевого ангидрида по стадии контактирования составил 78 мол.% против 68 мол.% на катализаторе КС-278, при этом проектная мощность установки была превышена на 23,5 %, а расход электроэнергии снижен на 25 % за счет более низкого гидравлического сопротивления слоя катализатора (0,18 атм против 0,38 атм на катализаторе КС-278). Опыт эксплуатации катализатора трубчатой формы типа КТ-1-СН может быть использован в современном производстве фталевого ангидрида, а также в других промышленно важных процессах, например получения малеинового ангидрида, анилина, антрахинона и многих других.

Ключевые слова: катализатор, реактор, укладка катализатора: хаотическая, упорядоченная, регулярная, расходная норма *o*-ксилола, фталевый ангидрид.