

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А.

### Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов ..... 7

Дан анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и рынка РЗЭ-катализаторов. Приведены основные данные о месторождениях РЗЭ в России и мире. Дан анализ использования РЗЭ с акцентом на производство магнитов и катализаторов. Приведены данные об областях применения РЗЭ-катализаторов: обезвреживание выхлопных газов автомобилей, каталитический крекинг, гидрирование, дегидрирование, гидратация, дегидратация, паровая, углекислотная и окислительная конверсия метана, очистка сточных вод и др. Сделан вывод о том, что развитие производства РЗЭ-катализаторов может обеспечить прорыв в области создания низкотемпературных энергосберегающих каталитических процессов.

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, катализаторы, аналитический обзор, рынок.

Ечевский Г.В., Коденев Е.Г., Носырева Г.Н.

### Способы повышения стабильности каталитического действия цеолитов типа MFI и увеличения общего срока службы катализаторов на их основе .....16

Повышение стабильности работы цеолитных катализаторов типа MFI актуально для создания высокоэффективных катализаторов превращения метанола или углеводородных газов  $C_2-C_4$  в ароматические углеводороды (АУ) – важных промышленных процессов. В работе предложены три новых подхода к повышению стабильности цеолитных катализаторов: селективное деалюминирование на внешней поверхности кристаллов цеолита MFI; структурно-селективный ионный обмен внешней поверхности кристаллов, применение изотермического (трубчатого) реактора. Изучено влияние условий проведения селективного деалюминирования и структурно-селективного ионного обмена на мольное соотношение  $SiO_2/Al_2O_3$  в цеолите и длительность межрегенерационного пробега (МПП) в реакции конверсии метанола в углеводороды. Установлено, что селективное деалюминирование внешней поверхности приводит к увеличению МПП в 3–5 раз. Структурно-селективный ионный обмен на внешней поверхности цеолитных кристаллов позволяет повысить длительность пробегов в 2–4 раза, снизить температуру и длительность регенерации за счет изменения свойств отлагающегося кокса. Применение трубчатого реактора позволяет облегчить процедуру регенерации в сравнении с адиабатическим реактором за счет образования менее конденсированных коксовых отложений.

**Ключевые слова:** цеолит, MFI, метанол, ароматические углеводороды.

## GENERAL OF CATALYSIS

Brikin A.V., Artemov A.V., Kolegov K.A.

### Market analysis of rare earth metals (REM) and REM-catalysts ..... 7

Market analysis of rare earth metals (REM) and REM-catalyst is given. The base data about the field of REM in Russia and in the world are represented. Analysis of the use of REM with a focus on the production of magnets and catalysts is available. Data about an applications of REM-catalysts: neutralization of vehicle exhaust, catalytic cracking, hydrogenation, dehydrogenation, hydration, dehydration, steam, carbon dioxide and oxidative conversion of methane, waste water treatment, etc. are given. There is conclusion that the development of REM-catalysts may provide a breakthrough in the field of energy-efficient low-temperature catalytic processes.

**Keywords:** rare earth metals, catalysts, analytical review, market.

Echevsky G.V., Kodenev E.G., Nosyрева G.N.

### The ways of improving the catalytic action stability of MFI zeolites and increasing the lifetime of the catalysts based on MFI zeolites .....16

The increasing the stability of the MFI type zeolite catalysts is actual for creating of high active catalysts for methanol conversion to  $C_2-C_4$  hydrocarbon gases or hydrocarbons to aromatics – an important industrial processes. Three new approach to improve the stability of zeolite catalysts are proposed in the work: the selective dealumination on the outer surface of the MFI zeolite crystals; the structure-selective ion exchange on the external surface of the crystals, the use of isothermal (tubular) reactor. The influence of conditions of selective dealumination and structurally selective ion exchange on the molar ratio  $SiO_2/Al_2O_3$  of the zeolite and time between regeneration running in the conversion of methanol into hydrocarbons is studied. It is found that the selective dealumination of external surface leads to an increase of between regeneration running up to 3–5 times. Structure-selective ion exchange on the outer surface of the zeolite crystals can increase the time of running in 2–4 times, reduce the temperature and duration of recovery due to changes in the properties of the deposited coke. Application of the tubular reactor allows to facilitate the regeneration process compared with an adiabatic reactor by the formation of less condensed coke.

**Keywords:** zeolite, MFI, methanol into aromatic hydrocarbons.

Половинкин М.А., Костюченко В.В., Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Водолеев В.В.

**Экструзионное формование энергосберегающих форм зерен (типоразмеров) железомолибденового катализатора для процесса окисления метанола в формальдегид .....24**

Исследованы возможность и условия экструзионного формования железомолибденового катализатора окисления метанола в формальдегид для получения энергосберегающих типоразмеров зерен катализатора. Проведен сравнительный анализ влияния метода формования на показатели качества энергосберегающих типоразмеров зерен катализатора – ребристых гранул и трубок. Показано, что экструзия взамен таблетирования обеспечивает повышение показателей качества катализатора: общей пористости на 30 %, удельной поверхности на 20 %, объема пор оптимального размера в три раза и механической прочности для трубок (колец) на 4 %, для ребристых гранул на 20 %.

**Ключевые слова:** катализатор окисления, формальдегид, экструзионное формование, шнековый экструдер, форма зерна, энергосберегающий типоразмер, рифленая гранула, трубка (кольцо).

## КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н.

**Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера – Тропша для получения фракции углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub> .....31**

Для прямого синтеза фракции углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub> из CO и H<sub>2</sub> приготовлены гибридные металл-цеолитные катализаторы, модифицированные переходными металлами (Pd, Fe, Co, Ni). Методами температурно-программированного восстановления и адсорбции кислорода исследовано состояние активного компонента катализатора (дисперсность, удельная поверхность и степень восстановления Co). Определены каталитические характеристики образцов. Испытания проводили в проточном трубчатом реакторе диаметром 1,3 см при 2 МПа и температуре от 210 до 250 °С на катализаторе фракции 0,1–0,2 мм, навеска – 2,5 см<sup>3</sup>. Установлено, что активность образцов увеличивается в ряду Co < Fe < Ni. С целью оптимизации состава системы изучены характеристики катализатора с варьируемым содержанием никеля: 2, 4, 6 и 8 мас.%. Максимальный выход жидких углеводородов из CO и H<sub>2</sub> (120 г/м<sup>3</sup> синтез-газа) получен на катализаторе, содержащем 4 мас.% Ni. Проведены испытания на гранулах (1,5–3,5 мм) этого катализатора в реакторе с увеличенной загрузкой (50 см<sup>3</sup>), показавшие возможность его применения в опытно-промышленных установках.

**Ключевые слова:** гибридные металл-цеолитные катализаторы, кобальтсодержащие катализаторы, синтез Фишера – Тропша, фракция C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub>, переходные металлы, реактор с неподвижным слоем, масштабирование, фактор диффузионного торможения.

Polovinkin M.A., Kostjuchenko V.V., Vanchurin V.I., Dzhumamuhamedov D.Sh., Vodoleev V.V.

**Extrusion moulding of energy-saving form of grains (standard size) iron-molybdenum catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde .....24**

The conditions and possibility of carrying out the process of extrusion iron-molybdenum catalyst for catalytic oxidation of methanol to formaldehyde were investigated to produce energy-saving ribbed sizes catalyst. A comparative analysis was provided on the impact of molding method on quality of energy-saving ribbed sizes catalyst – ribbed granules and tubes. It is shown that instead of extrusion the increase performance of the catalyst is provided: total porosity up on 30 %, surface area on 20 % of the pore volume of the optimum size of 3 times and the mechanical strength of the tubes (rings) on 4 % edged granules on 20 %.

**Keywords:** oxidation catalyst, formaldehyde, extrusion, a screw extruder, shape, energy saving shape, corrugated granule, a tube (ring).

## CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Alkhimov S.A., Grigoriev D.A., Mikhailov M.N.

**The hybrid metal-zeolite catalysts for Fischer – Tropsch synthesis to obtain C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub> hydrocarbon fraction .....31**

Hybrid metal-zeolite catalysts are prepared and modified with transition metals (Pd, Fe, Co, Ni) for the direct synthesis of hydrocarbons of C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub> of CO and H<sub>2</sub>. State of the active catalyst component (dispersion, surface area and the recovery of Co) was studied by temperature-programmed reduction and oxygen adsorption. The catalytic performance of the samples are identified. Tests were carried out in a continuous tubular reactor with a diameter of 1,3 cm at 2 MPa and a temperature from 210 to 250 °C on the catalyst fraction 0,1–0,2 mm, weigh of samples 2,5 cm<sup>3</sup>. The activity of the samples increases in the Co < Fe < Ni. In order to optimize the composition of the catalyst system the catalyst characteristics with a variable nickel content of 2, 4, 6 and 8 wt.% were studied. The maximum yield of liquid hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> (120 g/m<sup>3</sup> synthesis gas) was obtained by using a catalyst containing 4 wt.% Ni. The Tests on the granules (1,5–3,5 mm) of the catalyst in the reactor with increased load (50 cm<sup>3</sup>) were held that is showed the possibility of its use in a pilot plant.

**Key words:** hybrid metal-zeolite catalysts, Fischer – Tropsch synthesis, C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub>, transition metals, fixed-bed reactor, scale-up, effectiveness factor.

## ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В.,  
Долганов И.М., Иванчина Э.Д., [Кравцов А.В.],  
Иванов С.Ю.

**Совершенствование режимов эксплуатации платиновых катализаторов дегидрирования парафинов  $C_9-C_{14}$  на основе учета физико-химических закономерностей процесса ..... 42**

Исследованы возможности регенерации катализаторов дегидрирования парафинов  $C_9-C_{14}$ , приготовленных на основе активного металла (платины) и промоторов, нанесенных на  $Al_2O_3$  или (магний)алюмосиликаты. Использованы фактические данные опытных пробегов катализаторов в промышленных условиях. Стадии выжиг кокса и оксихлорирования исследованы с использованием термогравиметрического анализа и метода математического моделирования. Показано, что при правильном выборе режима восстановления активности срок эксплуатации катализатора может быть продлен на 25–30 %. Предложен вариант реконструкции установки дегидрирования для обеспечения возможности проведения стадии регенерации, включающей выжиг кокса и оксихлорирование.

**Ключевые слова:** катализаторы, дегидрирование, регенерация, оксихлорирование, математическая модель.

Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Валуиких Н.Н.

**Исследование влияния параметров процесса на температурные режимы и производительность трубчатого реактора окисления метанола в формальдегид ..... 51**

Приводятся результаты параметрического анализа процесса окисления метанола в формальдегид на основе кинетической модели реакций на железо-молибденовом оксидном катализаторе и двумерной математической модели трубчатого реактора. Приведены результаты кинетических экспериментов на промышленных гранулах Fe-Mo катализатора. Результаты расчета сопоставлены с промышленными данными. Теоретически исследованы возможности управления процессом окисления метанола в формальдегид в трубчатых реакторах при изменении производительности установки с учетом технологических ограничений. Изучено влияние параметров на температурные и концентрационные режимы в реакторе при различных соотношениях загрузки катализатора и инертного материала.

**Ключевые слова:** синтез формальдегида, железо-молибденовый оксидный катализатор, трубчатый реактор, математическое моделирование реактора, эффективный коэффициент радиальной теплопроводности, повышение производительности.

## ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Romanovsky R.V., Ivashkina E.N., Frantcina E.V.,  
Dolganov I.M., Ivanchina E.D., [Kravtsov A.V.],  
Ivanov S.Yu.

**Improving the operating conditions of platinum catalysts for paraffins  $C_9-C_{14}$  dehydrogenation, taking into account the physical and chemical laws of the process ..... 42**

The possibility of regeneration of the catalysts for dehydrogenation  $C_9-C_{14}$  paraffins was investigated. The catalysts were prepared on the basis of the active metal (platinum) and promoters supported on  $Al_2O_3$  or (magnesium) aluminosilicates. The factual data of catalysts runs is used in industrial environments. The stages of coke burning and oxychlorination were investigated using thermogravimetric analysis and a method of mathematical modeling. It is shown that in the way of correct mode of regeneration the lifetime of the catalyst can be extended by 25–30 %. The way of reconstruction of dehydrogenation unit was proposed to allow the regeneration including burning of coke and oxychlorination.



**Keywords:** catalysts, dehydration, regeneration, oxychlorination, the mathematical model.

Ovchinnikova E.V., Chumachenko V.A., Valuiskikh N.N.

**The research of influence of process parameters on temperature regimes and performance of tubular reactor for methanol oxidation to formaldehyde ..... 51**

The results of the parametric analysis of the oxidation of methanol to formaldehyde based kinetic model on iron-molybdenum oxide catalyst and a two-dimensional mathematical model of the tubular reactor are presented in the article. Results of the kinetic experiments of industrial granules Fe-Mo catalyst are shown and compared with the industrial data. Features of control of the methanol to formaldehyde oxidation process in the tubular reactor when the plant productivity is changing in view of technological limitations are investigated theoretically. The influence of parameters on the temperature and concentration conditions in the reactor at different ratios loading catalyst and inert material is studied.



**Keywords:** formaldehyde synthesis, iron-molybdenum catalyst, multitubular reactor, mathematical modeling, effective coefficient of radial heat conductivity, productivity.

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Симонов А.Д., Яковлев В.А., Сараев А.А., Каичев В.В., Булавченко О.А., Ищенко А.В., Мокринский В.В., Ермаков Д.Ю.

### Исследование катализаторов глубокого окисления CO и органических веществ для кипящего слоя .....68

Комплексом физико-химических методов, таких как БЭТ, РФА, РФЭС, ЭМВР, исследованы катализаторы глубокого окисления CO и органических веществ промышленного производства (ЩКЗ-1, ИК-12-73) и образцы катализаторов, приготовленные в Институте катализа (КГО-S20, КГО-030-оксидные алюмомедномагнийхромовые). Определены фазовый состав катализаторов и распределение активных компонентов в гранулах катализаторов. Проведены испытания катализаторов в процессе окисления CO в проточном реакторе и в импульсном режиме. Установлено, что в обоих случаях активность катализаторов уменьшается в ряду: ЩКЗ-1 > КГО-S20 ≈ КГО-030 > ИК-12-73. Приготовлена и испытана опытная партия оксидного алюмомедномагнийхромового ( $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) катализатора на основе оксида алюминия (фирма Sasol Germany GmbH) в процессе сжигания твердого топлива в кипящем слое. Показана высокая активность катализатора в окислении летучих органических веществ, CO и коксового остатка, а также устойчивость к истиранию; содержание CO на выходе из реактора при испытании такого катализатора соответствует санитарным нормам.

**Ключевые слова:** кипящий слой, гетерогенные катализаторы, глубокое окисление CO и органических веществ.

Полотнюк О-В.Я.

### К истории пуска первого производства анилина паровым контактным восстановлением нитробензола водородом .....77

Анилин – один из важнейших продуктов тяжелого органического синтеза. Его значение для народного хозяйства подчеркивается в названии одной из отраслей химического производства – анилиноокрасочная промышленность. До конца 50-х гг. XX в. практически в течение 100 лет анилин производился в мире в основном по методу Бешана – жидкофазным восстановлением нитробензола чугушной стружкой в кислой среде. На рубеже 50–60-х гг. прошлого века в производстве анилина осуществляется переход на новый прогрессивный способ – каталитическое паровое восстановление нитробензола водородом. За рубежом и в СССР этот метод был освоен в промышленности практически одновременно, и его разработка происходила независимо друг от друга. В Советском Союзе создателем этого метода является советский химик И.М. Цапко. На разработанном им катализаторе В-3 на Березниковском анилино-окрасочном заводе в 1958 г. был пущен первый цех производства анилина мощностью

## DOMESTIC CATALYSTS

Dubin Yu.V., Yazikov N.A., Simonov A.D., Yakovlev V.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Mokrin V.V., Ermakov D.Yu.

### Study of catalysts for deep oxidation of CO and organic substances in fluidized bed .....68

Catalysts deep oxidation of CO and organic compounds are investigated by set of physical and chemical methods such as BET, XRD, XPS, HREM. These were the industrial catalysts (SCHKZ-1, IC-12-73) and samples of the catalysts prepared by the members of the writing team in Boreskov Institute of Catalysis (KGO-S20, KGO-030-oxide aluminum-copper-magnesium-chrome). Phase catalyst composition and the distribution of active components in a catalyst granules are determined. Testing of the catalysts in the CO oxidation in a flow reactor or in a pulsed mode are performed. It's found that in both cases, the activity of the catalysts decreases in the order: SCHKZ-1 > KGO-S20 ≈ KGO-030 > IC-12-73. Experimental batch of copper oxide-aluminum-magnesium-chromium ( $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) catalyst based on alumina (company Sasol Germany GmbH) was prepared and tested in the combustion of solid fuels in a fluidized bed. The high activity of the catalyst in the VOC, CO, and coke oxidation as well as high abrasion resistance. The CO concentration at the out of the reactor during the catalyst test is according to sanitary requirements.

**Keywords:** fluidized bed, heterogeneous catalysts, deep oxidation of CO and organic substances.

Polotnyuk O-V.Ya.

### The history of start of the first production of aniline by vapor phase contact reduction of nitrobenzene with hydrogen .....77

Aniline is one of the most important products of heavy organic synthesis. Its importance to the national economy is emphasized in the title of one of the branches of chemical industry – aniline-dye industry. Until the late 50's of the twentieth century, almost last 100 years aniline was produced in the world is mainly by method Béchamp. It is a liquid phase reduction of nitrobenzene iron turnings in an acidic medium. At the turn of the 50's and 60's of the last century in the production of aniline, a transition to a new progressive way was made – to catalytic vapor-phase reduction of nitrobenzene by hydrogen. Abroad and in USSR this method was mastered in industry almost simultaneously and its development occurred independently. In the Soviet Union, the creator of this method was the Soviet chemist I.M. Tsapko who developed the catalyst B-3. The first workshop production of aniline with capacity 18 thousand tons of product per year was commissioned in 1958 at the Bereznikovskiy aniline-colorful plant on this catalyst. At the load 897 kg/h

18 тыс. т продукта в год. При нагрузке 897 кг/ч нитробензола и 2090 н. м<sup>3</sup>/ч водорода на одну контактную систему (в цехе было установлено четыре контактные системы) получали 668 кг/ч анилина. Выход анилина от теоретического по стадии контактирования составлял 98,5 мол.%. Режим работы катализатора: получение анилина – 125 ч, регенерация катализатора – 15 ч. Данный метод обеспечивал снижение себестоимости продукта на 15 %. В предлагаемой статье рассмотрены схема установки и условия эксплуатации катализатора в парофазном производстве анилина.

**Ключевые слова:** нитробензол, анилин, катализатор В-3, регенерация катализатора, ВОТ – высококипящий органический теплоноситель, сепарация, экстракция, дистилляция, выход анилина.

of nitrobenzene and 2090 nm<sup>3</sup>/h of hydrogen for one contact system (found in the shop four contact systems) are obtained 668 kg / h of aniline. The yield of aniline at contacting step was 98,5 mol.%. Mode of operation of the catalyst: preparation of aniline – 125 hours, the catalyst regeneration – 15 hours This method provides a reduction of product cost at 15 %. In the present article the plant scheme and operating conditions of the catalyst in the vapor phase production of aniline.

**Keywords:** nitrobenzene, aniline, catalyst В-3, the regeneration of catalyst high boiling point organic heat transfer, separation, extraction, distillation, yield aniline.

## ХРОНИКА

|  |    |
|--|----|
| Носкову Александру Степановичу – 60 лет .....                  | 81 |
| Вручение грантов Топсе победителям<br>конкурса 2013 года ..... | 82 |

## CHRONICLE

|  |    |
|--|----|
| Noskov Alexander Stepanovich – 60 years anniversary! ... | 81 |
| Awarding Grants Topsoe 2013 .....                        | 82 |