

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

Канцерова М.Р., Орлик С.Н., Швец А.В.

Влияние состава оксидного покрытия и способа приготовления блочных катализаторов на их активность в реакции глубокого окисления метана..... 9

С применением методов рентгенофазового анализа, тепловой десорбции азота и термопрограммированного восстановления водородом исследованы катализаторы глубокого окисления метана, содержащие оксиды 3d-металлов (Mn, Co), редкоземельного (La) и щелочноземельных (Ba, Sr) элементов в пористых матрицах вторичных носителей (Al_2O_3 , ZrO_2 , их бинарной композиции), сформированных на поверхности блоков сотовой структуры (кордиерит, каолино-аэросил). Показано, что активность и стабильность катализаторов зависит от способа приготовления, природы активного компонента, вторичного и блочного носителей. После проведения ресурсных испытаний предложенные катализаторы, обеспечивающие 80–100 %-ную конверсию метана в CO_2 при температурах 650–750 °С, могут быть рекомендованы для использования в системах каталитической очистки газов от примесей углеводородов (метана и гомологов C_2-C_4) и для сжигания углеводородного топлива в промышленных и бытовых каталитических теплогенераторах.

Ключевые слова: глубокое окисление метана, блоки сотовой структуры, оксиды марганца, оксид кобальта, оксид алюминия, диоксид циркония, каталитические теплогенераторы.

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е.

Влияние кислотной обработки на состав, структуру и каталитические свойства природного алюмосиликата в реакции изомеризации α -пинена.....15

Исучено влияние условий модификации природного алюмосиликатного катализатора 10 %-ным раствором HCl на его химический и фазовый состав, пористую и кристаллическую структуру, кислотность и каталитическую активность в реакции изомеризации α -пинена. При обработке алюмосиликата 10 %-ной HCl в количестве 25–250 мл на 1 г алюмосиликата (мл HCl/г) протекает катионный обмен, увеличивается концентрация протонных центров на его

поверхности, происходит удаление примесей – кальцита и доломита. Удельная площадь поверхности увеличивается с 52 до 68–82 м²/г. Обработка алюмосиликата 175,0 и 250,0 мл HCl/г вызывает удаление существенного количества каркасных катионов Al³⁺, Fe^{2+/3+}, Mg²⁺, что приводит к частичному разрушению его структуры, снижению кислотности, удельной площади поверхности и как следствие каталитической активности по сравнению с образцами, обработанными 50 и 100 мл HCl/г. Наибольшую каталитическую активность показывает алюмосиликат, обработанный 50 мл HCl/г. Селективность реакции по камфену и дипентену (при конверсии α-пинена 85 %) на исходном катализаторе составляет 55 и 30 % соответственно, после кислотной модификации возрастает по камфену и снижается по дипентену на 5–6 %. Рассмотренный катализатор имеет преимущество в активности перед промышленным титановым.

Ключевые слова: катализатор, кислотная обработка, алюмосиликат, α-пинен, изомеризация, глина, иллит, кристаллическая структура.

Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Гуляева Т.И., Буяльская К.С., Шилова А.В., Леонтьева Н.Н., Арбузов А.Б., Дроздов В.А.

Влияние химического состава и метода приготовления на физико-химические свойства системы NiO/B₂O₃-Al₂O₃ и ее каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена25

Проведено исследование влияния химического состава носителя, содержания и способа закрепления никеля на физико-химические и каталитические свойства системы NiO/B₂O₃-Al₂O₃. Содержание оксида бора в носителе варьировалось от 2 до 30 мас.%, а содержание никеля от 0,59 до 3,18 мас.%. Для изучения образцов катализаторов применяли рентгенофазовый анализ, термопрограммируемую десорбцию аммиака, ИК-спектроскопию, в том числе адсорбированного СО, а также электронную спектроскопию диффузного отражения. Испытания катализаторов в процессе олигомеризации этилена проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 200 °С, давлении 1 МПа и массовой скорости подачи этилена 0,5 ч⁻¹. В качестве сырья использовали газовую смесь этилена с метаном с содержанием этилена 30 мас.%. Сделано предположение, что активность системы NiO/B₂O₃-Al₂O₃ в процессе олигомеризации этилена связана с формированием на ее поверхности катионов Ni²⁺ октаэдрической конфигурации, окруженных боратны-

ми анионами. Наиболее активные катализаторы содержат 2–3 мас. % Ni и 10–20 мас. % V_2O_5 в составе носителя. Метод приготовления (адсорбционное закрепление или пропитка) мало влияет на состояние никеля в образцах системы $NiO/V_2O_5-Al_2O_3$ и их каталитические свойства. В сравнении с известными полученные катализаторы отличаются простотой приготовления, доступностью и низкой стоимостью исходных материалов.

Ключевые слова: боратсодержащий оксид алюминия, олигомеризация, этилен, оксид никеля.

КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И.,
Зубавичус Я. В., Мурзин В.Ю., Кошкин А.Г., Дьяконов В.А.,
Филатов Е.Н., Конькова Т.В.

**Каталитическое окисление сажи в условиях «слабого»
контакта в присутствии $M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$,
где M – платина, палладий, рутений33**

Синтезированы нанодисперсные катализаторы $M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$, где M – Pt, Pd, Ru в количестве 0,5; 1,0 и 2,0 мас.%, для дожигания сажи выхлопных газов дизельных двигателей в условиях «слабого» контакта. Методами EDX, рентгеновской синхротронной дифракции, XANES, EXAFS, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и ТГ-ДСК исследованы структурные, текстурные и каталитические свойства образцов. Показано, что в процессе импрегнирования платиновых металлов на поверхность носителя $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$ происходит взаимодействие металл – носитель, которое усиливается в ряду $Pt \rightarrow Pd \rightarrow Ru$. Наиболее активными в процессе дожигания сажи являются рутенийсодержащие катализаторы, что обусловлено не только природой нанесенного компонента, но и относительно слабо выраженным взаимодействием металл – носитель по сравнению с платиновыми и палладиевыми образцами. Для них характерно снижение температуры начала окисления примерно на 190 °С и понижение температуры полного окисления примерно на 120 °С по сравнению с теми же параметрами для носителя без платиноидов. Благодаря высокой активности 0,5%Ru/ $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$ создается возможность проведения эффективной очистки дизельных выбросов от сажи с использованием относительно небольших количеств благородного металла, что позволит снизить стоимость каталитических нейтрализаторов дизельных выбросов.

Ключевые слова: нанодисперсные материалы, каталитическое дожигание сажи, твердые растворы, диоксид церия, платина, палладий, рутений, XANES, EXAFS.

Каталитическое снижение автомобильных выбросов CO при холодном запуске двигателя.....42

Выбросы транспортных средств являются основным источником CO – одного из самых ядовитых газов. Он не только вредно влияет на человека и растительность, но также загрязняет окружающую среду и косвенно способствует глобальному потеплению. В фазе холодного старта двигателя выброс CO увеличивается на 60–80 %, даже если автомобиль оснащен TWC. Таким образом, задача устройств, регулирующих выбросы бензинового автомобиля, заключается в снижении выбросов CO до уровня ниже 1,0 г/км. В данной работе катализатор Au-CuCe/ γ -Al₂O₃ был испытан на активность в окислении CO и продолжительность срока службы. Катализатор был приготовлен методом пропитки по влагоемкости и прокален при 600 °C. Удельная площадь поверхности катализатора, определенная по адсорбции азота методом БЭТ, составила 103,48 м²/г, размер пор 28,664 нм, объем пор 0,07 см³/г. Дифракционная картина катализатора подтвердила преобладание флюоритной структуры CeO₂ кристаллов в аморфном состоянии, а также показала присутствие кристаллов CuO теноритной фазы. В аморфном состоянии наблюдался также очень небольшой пик от наноразмерного Au. XPS исследования показали сосуществование в катализаторе Ce³⁺/Ce⁴⁺. Медь в форме Cu(I), Cu(II) в октаэдрических позициях и Cu(II) в тетраэдрических позициях соответственно наблюдалась наряду с Cu⁺ и Ce³⁺. Также был обнаружен типичный пик Au. Полная конверсия CO наблюдалась около 80 °C. Для определения продолжительности срока службы катализатор был прокален при 800 °C, конверсию на нем измеряли в течение 50 ч непрерывной работы, дезактивация катализатора не наблюдалась. Благодаря низкой стоимости и доступности Au-CuCe/ γ -Al₂O₃ может быть рекомендован для использования в качестве катализатора окисления автомобильных выхлопных газов при температуре холодного запуска двигателя.

Ключевые слова: окисление CO, холодный старт, катализатор, промотированный золотом, катализатор с переходным металлом.

**ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ.
ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО**

Ламберов А.А., Мухамбетов И.Н., Залялиев Р.Ф.

Дезактивация промышленного алюмооксидного катализатора скелетной изомеризации *n*-бутенов.....49

Исследованы причины дезактивации алюмооксидного катализатора в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов,

приводящие к снижению конверсии с 31 до 26 %. Показано, что загрязнение микропримесями металлов Fe, Mg в совокупности уменьшает конверсию *n*-бутенов примерно на 2,5 %. Путем отмывки металлических примесей активность катализатора может быть восстановлена. Источником металлических примесей являются трубопроводы водяного пара и сырья. В ходе эксплуатации происходит накопление δ -модификации оксида алюминия в катализаторе, что приводит к снижению конверсии *n*-бутенов примерно на 3 абс.%; этот вид дезактивации является необратимым. Вероятной причиной частичного фазового перехода при температуре ниже 600 °С является снижение температуры фазового перехода под действием микропримесей Fe и Mg. Показано, что накопление микропримесей и δ -фазы оксида алюминия приводит к снижению количества кислотных центров алюмооксидного катализатора и обусловленному этим уменьшению конверсии. Для увеличения срока эксплуатации катализатора рекомендовано улавливание примесей металлов из паросырьевого потока путем установки перед катализатором защитного слоя инертного к бутеновой фракции макропористого материала с развитой поверхностью.

Ключевые слова: оксид алюминия, скелетная изомеризация *n*-бутенов, дезактивация катализатора.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Полотнюк О.-В. Я.

К истории становления в Советском Союзе первого производства антрахинона Часть 2. Разработка и внедрение производства антрахинона окислением антрацена кислородом воздуха в кипящем слое катализатора55

В 1965 г. на Рубежанском химическом комбинате был успешно осуществлен пуск первой в СССР промышленной установки производства антрахинона (600 т/год) окислением антрацена кислородом воздуха в неподвижном слое катализатора. С целью выбора наиболее эффективного способа промышленного производства антрахинона руководством Минхимпрома СССР было принято решение о создании промышленной установки производства антрахинона (600 т/год) окислением антрацена в кипящем слое катализатора, опираясь на опыт производства, реализованного в ЧССР. В 1972 г. был осуществлен пуск такой установки. Описание приготовления катализатора по чехословацкому методу, схема и результаты работы новой установки приведены в данной статье. Сравнительный

анализ двух способов производства антрахинона – в кипящем и неподвижном слоях катализатора – показал, что по степени превращения исходного антрацена в продукты реакции результаты очень близки, но по стабильности работы систем предпочтение следует отдать установке с неподвижным слоем катализатора. Поэтому при создании последующих производств антрахинона в СССР предполагалось использовать процесс с неподвижным слоем катализатора. К сожалению, эти проекты не удалось осуществить.

Ключевые слова: антрацен, антрахинон, синтеркорунд, катализатор, циклонный испаритель, реактор, конденсатор.

БИОКАТАЛИЗ

Быков А.В., Рубин М.А., Сульман М.Г., Сульман Э.М.

Жидкофазный синтез метанола с использованием промышленного медно-цинкового катализатора60

Проведено испытание промышленного медно-цинкового катализатора газофазного синтеза метанола MEGAMAX® 700 в условиях жидкофазного процесса при вариации давления (0,5–7,0 МПа) и скорости потока газовой смеси (40–400 мл_н/мин). Показаны его высокая активность и селективность в образовании метанола. Наилучший результат – 730 г (метанол)/кг (кат.)·ч⁻¹ и селективность 99,2 % – получен при условиях реакции: 2,0 МПа, 240 °С, H₂ : CO : CO₂ : N₂ = 70,5 : 17,9 : 6,5 : 5,1, время реакции – 3 ч. При давлениях газовой смеси более 3,0 МПа растет концентрация побочного продукта – метана, что приводит к снижению селективности процесса по метанолу. Кроме метана зафиксированы лишь следовые количества этана и воды. Во всем исследованном диапазоне давлений в парогазовой смеси отсутствует типичный побочный продукт синтеза метанола – диметиловый эфир. Результаты работы свидетельствуют о возможности использования катализатора MEGAMAX® 700 в жидкофазном синтезе метанола.

Ключевые слова: жидкофазный синтез метанола, медно-цинковый промышленный катализатор.

Павлов И.Н.

Установка для исследования биокаталитического превращения продуктов переработки недревесного сырья68

Разработана и изготовлена оригинальная установка (ферментер) для исследования биокаталитических превраще-

ний продуктов переработки возобновляемого целлюлозосодержащего сырья. Установка апробирована в процессе ферментативного гидролиза технической целлюлозы российского мискантуса. Полученные результаты (зависимость концентрации редуцирующих веществ в гидролизате от продолжительности ферментативного гидролиза) полностью воспроизвели результаты, полученные ранее на лабораторном оборудовании. Проведенное параллельно в лаборатории и в ферментере сбраживание полученного гидролизата также продемонстрировало идентичность результатов. Таким образом, доказана перспективность установки для приготовления ферментативных гидролизатов, пригодных для использования в качестве субстратов в технологии получения биоэтанола и бактериальной целлюлозы, и возможность масштабирования по объему процессов биокаталитической трансформации.

Ключевые слова: целлюлозосодержащее сырье, ферментер, биокатализ, глюкозный гидролизат, мискантус, биоэтанол, ферментативный биокатализатор, сбраживание.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

Статьи, опубликованные в журнале «Катализ в промышленности» в 2013 г.74

ХРОНИКА

Члену редколлегии журнала «Катализ в промышленности» профессору Лучезару Петрову – 75 лет78

Лауреаты премии А.А. Баландина 2013 года79