

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

Аглиуллин М.Р., Веклов В.А., Талипова Р.Р.,
Григорьева Н.Г., Кутелов Б.И.

Золь-гель синтез микро-мезопористых алюмосиликатов с использованием олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты 7

Разработан способ золь-гель синтеза микро-мезопористых и мезопористых алюмосиликатов (МАС) с использованием промышленно доступного сырья (смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты марки этилсиликат-40 и водно-спиртового раствора нитрата алюминия). Исследовано влияние pH на характеристики пористой структуры алюмосиликатов с различным соотношением Si/Al. Показано, что варьирование pH на стадии гидролиза позволяет синтезировать как микропористые, так и мезопористые алюмосиликаты с довольно узким распределением пор, изменяя при этом удельную площадь поверхности от 341 до 684 м²/г, удельный объем пор от 0,2 до 0,95 см³/г, диаметр пор от 0,17 до 40 нм и суммарную кислотность по аммиаку от 226 до 405 мкмоль/г. Изучены кислотные свойства образцов с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃ и их каталитическая активность в модельной реакции димеризации α-метилстирола (80 °С, 10 мас.% МАС, начальная концентрация α-метилстирола в хлорбензоле 3,3 моль/л). Установлено, что максимальная конверсия α-метилстирола (99,8 мол.%) наблюдается на образцах с соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 5 и 20, для которых характерны максимальные концентрации кислотных центров. Микро-мезопористые алюмосиликаты перспективны для каталитических превращений кислотно-основного типа различных органических соединений.

Ключевые слова: золь-гель синтез, мезопористые алюмосиликаты, характеристики пористой структуры, катализаторы, димеризация α-метилстирола.

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Белов Г.П.

Каталитический синтез высших олефинов из этилена 13

Сделан краткий анализ состояния научных исследований и промышленных разработок в мире и России в области неселективной и селективной олигомеризации этилена в высшие олефины, в том числе линейные α-олефины: бутен-1, гексен-1 и октен-1.

Ключевые слова: этилен, олигомеризация, α-олефины, промышленные процессы.

Аббасов В.М., Мамедова Т.А., Исмаилов Э.Г., Аскерова Э.Н.,
Теюбов Х.Ш., Гасанханова Н.В., Алиева С.К.

Каталитический способ получения олефинов с использованием природных нанотрубок галлуазитов 20

Исследован процесс получения олефинов C₂-C₄ в процессе глубокого каталитического крекинга и термокаталитического пиролиза вакуумного газойля, технического хлопкового масла и смеси вакуумного газойля с хлопковым маслом (90 : 10) в интервале температур 600–800 °С с применением природного галлуазита, выделенного из каолиновых месторождений и представляющего собой наноразмерные свернутые в трубочки пластинки алюмосиликатов. Выявлено, что в процессе глубокого каталитического крекинга чистого вакуумного газойля при 600 °С с применением галлуазита в качестве катализато-

ра прирост в выходе этилена составляет 6,4–10,1 мас.% в сравнении с выходами этих продуктов при использовании катализатора ZSM-5. Добавление в состав вакуумного газойля 10 % технического хлопкового масла приводит к дополнительному увеличению выхода этилена на 2,2 мас.% с одновременным увеличением выхода пропилена на 3,3 мас.%. Крекинг чистого хлопкового масла в идентичных условиях обеспечивает выход этилена и пропилена 16,1 и 9,2 мас.% соответственно. Подтверждена возможность использования нанотрубок галлуазитов в качестве поверхности нагрева в процессе термического пиролиза перечисленных видов сырья при температурах 700–800 °С с получением выходов олефинов C₂–C₃, превышающих выходы идентичных продуктов в промышленности, и возможность повторного использования галлуазитов в процессах термопревращения исследованных видов сырья ввиду их полной регенерации.

Ключевые слова: низкомолекулярные олефины, глубокий каталитический крекинг, пиролиз, катализатор, поверхность нагрева, галлуазиты.

Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Эфендиева Л.М., Джабраилзаде Ш.З.

Получение синтетических нафтеновых кислот путем аэробного окисления нафтенно-изопарафиновых углеводородов в присутствии солей природных нефтяных кислот..... 26

Представлены результаты жидкофазного окисления нафтенно-изопарафиновых углеводородов фракции 216–360 °С азербайджанских нефтей в присутствии соли металлов постоянной (Zn) и переменной (Cr, Mn) валентности природных нефтяных кислот (ПНК). Изучена зависимость выхода синтетических нафтеновых кислот (СНК) от природы и концентрации (0,2–1,0 мас.%) катализатора. Наибольший выход СНК получен при концентрациях 0,2 мас.% Cr(ПНК) и 1,0 мас.% Mn(ПНК). При совместном использовании солей Cr и Mn наблюдается синергетический эффект. Полученные результаты рекомендованы для реализации нового пакета стабилизаторов для синтеза синтетических нафтеновых кислот в промышленном масштабе.

Ключевые слова: нафтеновый концентрат, аэробное окисление, катализаторы окисления, соли природных нефтяных кислот, синтетические нафтеновые кислоты, синергетический эффект.

Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н.

Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополиоксидов. I. Результаты пилотных испытаний катализатора и процесса синтеза метилэтилкетона 32

Опытные работы 2005–2006 гг. по синтезу метилэтилкетона (МЭК) были проведены с целью технологического освоения процесса высокоселективного окисления *n*-бутилена в МЭК кислородом в присутствии нового гомогенного катализатора. Он представлял собой бесхлоридный водный раствор Pd(II) + ГПК-7', где ГПК-7' – высокованадиевая Mo-V-фосфорная кислота модифицированного (некеггиновского) брутто-состава H₁₂P₃Mo₁₈V₇O₈₅. Для обеспечения взрыво- и пожаробезопасности опытно-промышленной установки (ОПУ) МЭК-процесс был осуществлен в две стадии (1) + (2), проводимые в разных реакторах. При этом движение раствора катализатора в ОПУ осуществлялось по замкнутому циклу. Целевая реакция (1) осуществлялась при 60 °С и давлении *n*-бутилена 9 бар в трубчатом реакторе 1 идеального вытеснения в отсутствие O₂. Высокий окислительный потенциал раствора ГПК-7' обеспечивал высокую скорость реакции, длившейся менее 20 мин. Отделение МЭК от восстановленного катализатора проводилось в пленочном испарителе (отпарной колонне) при 100 °С. Последующая регенерация катализатора кислородом

воздуха на стадии (2) проводилась в оригинальном реакторе 2 идеального смешения. При 160–190 °С и давлении 20 бар ($P_{O_2} = 4$ бар) она длилась 40–50 мин. Регенерированный катализатор вновь поступал в реактор 1 на следующий каталитический цикл. Таким образом, каталитическая реакция окисления *n*-бутилена кислородом на ОПУ осуществлялась двухстадийно, а съем МЭКа происходил непрерывно. Опытные работы показали, что режим нестационарного катализа при реализации МЭК-процесса в две стадии себя оправдал. Состав разработанного катализатора Pd(II) + ГПК-7' близок к оптимальному. Анализ недостатков в конструкции ОПУ позволил наметить пути ее реконструкции для выхода на проектную мощность 250 кг МЭК/сут. Результаты, полученные при реализации МЭК-процесса в пилотном варианте, будут учтены при разработке двухстадийных технологий окисления других органических соединений кислородом в присутствии растворов ГПК.

Ключевые слова: каталитическое окисление бутена-1, метилэтилкетон, растворы гетерополикислот, опытно-промышленные испытания.

Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е,
Астахов А.В., Земляков Н.Д., Меркин А.А., Комаров А.А.

Разработка основных технологических решений для опытно-промышленной установки получения синтетических углеводородов из природного газа..... 43

Разработаны основные технологические решения для опытно-промышленной установки (ОПУ) получения синтетических углеводородов из природного газа по 3-х стадийной схеме, включающей: получение синтез-газа, синтез широкой фракции углеводородов (ШФУ), выделение и очистка церезина. Для получения синтез-газа обосновано использование метода парциального окисления метана (природного газа) воздухом. Для синтеза ШФУ определена область устойчивой работы трубчатых реакторов на кобальтовом катализаторе с использованием разбавленного синтез-газа: $t \leq 230$ °С, $P \leq 2,0$ МПа, $OSG \leq 1500$ ч⁻¹. Выделение целевых продуктов синтеза, в том числе церезина 100, осуществляется путем ступенчатого фракционирования при атмосферном и пониженном (до 10 мм рт. ст.) давлениях, $t \leq 360$ °С. Предложенные решения обеспечивают гибкость и надежность работы ОПУ, возможность отработки режимов эксплуатации в широком диапазоне технологических параметров.

Ключевые слова: природный газ, синтетические углеводороды, церезин, метод Фишера – Тропша, катализатор, технологические решения для опытно-промышленной установки.

КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А.,
Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С.

Никель-молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции..... 49

Приготовлены никель-молибденовые катализаторы гидрокрекинга на основе аморфных алюмосиликатов (ААС) с соотношением Si/Al от 0,3 до 1,5 с использованием доступных для катализаторных фабрик реагентов и методов приготовления. Изучены кислотные свойства поверхности ААС методом ИКС по адсорбции CO; показано, что соотношение Si/Al влияет на концентрацию и силу бренстедовских и льюисовских кислотных центров в ААС. Катализаторы изучены методами низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ; установлено, что соотношение Si/Al в ААС сказывается на текстурных характеристиках катализаторов, но слабо влияет на дисперсность сульфидного

активного компонента. Катализаторы испытаны на лабораторной проточной установке высокого давления в гидрокрекинге вакуумного газойля при условиях, типичных для проведения этого процесса в промышленности. Наибольший выход дизельной фракции (более 60 мас.% при 400 °С) получен на катализаторе, приготовленном на основе AAC с $Si/Al = 0,9$, который характеризуется наличием наиболее сильных бренстедовских кислотных центров. На катализаторах с соотношением в AAC $Si/Al = 0,3$ и $1,5$ выход дизельной фракции значительно меньше, что может быть обусловлено меньшими концентрацией и силой кислотных центров в данных катализаторах, а также меньшей их удельной площадью поверхности. Полученные результаты позволяют рекомендовать NiMo катализатор на основе AAC с $Si/Al \approx 0,9$ к промышленному применению на НПЗ, ориентированных на максимальное производство малосернистых высокоцетановых дизельных топлив.

Ключевые слова: гидрокрекинг, вакуумный газойль, дизельная фракция, катализатор, аморфный алюмосиликат.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Бруштейн Е.А., Ванчурин В.И., Яценко А.В.

Промышленный мониторинг потерь платиноидов при окислении аммиака в агрегатах УКЛ-7 59

Проведен мониторинг потерь платиноидов при окислении аммиака в промышленных агрегатах типа УКЛ-7 с одно- и двухступенчатым оформлением каталитической системы. Обследованы 12 агрегатов ОАО «Акрон» и 11 агрегатов ОАО «Невиномысский Азот». Установлено примерное равенство потерь платиноидов среди первых пяти сеток в аппаратах диаметром 1,70 м и среди первых трех по ходу газа платиноидных сеток в аппаратах диаметром 1,93 м при значительном снижении потерь с последующих сеток. Введено понятие механохимических (МХП) и приведенных (отнесенных к количеству произведенной азотной кислоты) механохимических потерь платиноидов, зависящих от интенсивности протекания каталитической реакции и особенностей газодинамической обстановки в контактном аппарате. Установлено, что соотношение массовых долей потерь платиноидов с сеток каталитической системы определяется диаметром аппарата и положением данных сеток в слое, из чего были оценены ранее неизвестные термические потери. Показано, что зависимость удельных потерь платиноидов от приведенных МХП подчиняется линейному закону и позволяет рассчитать МХП для любого агрегата УКЛ-7. Выявлены экспериментальные зависимости доли аммиака, переработанного платиноидной сеткой, от ее положения в катализаторном слое, указывающие на необходимость корректировки используемой для расчетов математической модели. Анализ МХП дает возможность выявить закономерности эксплуатационного износа платиноидных сеток в различных агрегатах и предвидеть степень и характер разрушения катализатора при оснащении контактных аппаратов новыми эффективными каталитическими системами.

Ключевые слова: окисление аммиака, контактный аппарат, катализаторные сетки, потери платиноидов.

Катаев А.Н., Ламберов А.А., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х.

Исследование факторов, влияющих на эрозионный износ оборудования установок дегидрирования в кипящем слое микросферических алюмохромовых катализаторов в условиях промышленной эксплуатации 66

В статье обсуждаются основные проблемы, связанные с эксплуатацией в процессе дегидрирования изопарафинов микросферических алю-

мохромовых катализаторов пропиточного типа, обладающих повышенной прочностью. Акцент сделан на проблеме эрозионного износа стенок переточных трубопроводов при эксплуатации смеси пропиточного КДИ и традиционного ИМ-2201С катализаторов и способах ее решения. Установлено, что основной причиной повышения эрозионного износа является возрастание импульса частиц катализатора вследствие увеличения среднего размера частиц и скорости транспортного газа: при переходе от ИМ-2201С к смеси ИМ-2201С с КДМ (70 : 30) средний размер частиц «равновесного» катализатора увеличивается от 68 до 74 мкм. Рассчитан оптимальный фракционный состав высокопрочной каталитической системы, при котором абразивная активность не возрастает с течением времени, при этом обеспечивается снижение скорости подаваемого транспортного газа и сохранение количества частиц размером 20–40 мкм на уровне 20–30 мас.%. Рекомендована наработка промышленных партий высокопрочного катализатора оптимального фракционного состава с целью перехода промышленных установок дегидрирования изобутана к эксплуатации пропиточного катализатора КДИ без добавления ИМ-2201С.

Ключевые слова: алюмохромовый катализатор, эрозионный износ, абразивная активность, абразивность, дегидрирование.

БИОКАТАЛИЗ

Степачева А.А., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М.

Палладиевые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола в производстве Грин-дизеля..... 73

Изучены новые палладиевые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС) в реакции гидродеоксигенирования (ГДО) стеариновой кислоты, выбранной в качестве модельного соединения. Проведено физико-химическое и кинетическое исследование синтезированных каталитических систем в сравнении с промышленными катализаторами на основе активированного угля. Методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, ИК-фурье-спектрометрии, термогравиметрического анализа была изучена структура палладиевых катализаторов на основе СПС. Кинетические исследования проводили при непрерывном перемешивании (с частотой 700 об/мин) в среде додекана, при парциальном давлении водорода 0,6 МПа. Было изучено влияние температуры (230–255 °С) и начальной концентрации стеариновой кислоты (0,05–0,20 моль/л) на процесс ГДО стеариновой кислоты. В результате кинетических экспериментов было найдено, что среди исследуемых катализаторов на основе СПС (1 и 5 мас.%) и активированного угля (содержание палладия 1 и 5 мас.%) наиболее активной ($W_{\text{прив } 20\%} = 0,013 \text{ моль}_{\text{СК}}/(\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{мин})$) и селективной ($S_{n-C_{17}} = 99\%$) в процессе ГДО стеариновой кислоты является каталитическая система 1%Pd/СПС. Выявлено, что с ростом температуры закономерно повышается скорость процесса, а увеличение начальной концентрации стеариновой кислоты приводит к увеличению продолжительности ГДО. Использование палладиевых катализаторов на основе СПС позволяет повысить эффективность процесса ГДО, а проведенное исследование может служить основой для модификации технологии производства Грин-дизеля.

Ключевые слова: Грин-дизель, палладийсодержащий катализатор, гидродеоксигенирование.

ХРОНИКА

К 75-летию со дня рождения академика

К.И. Замараева 80

Памяти В.С. Соболевского 80