

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

Ахмедов В.М.

### Каталитическая активация С–С и С–Н связей в алканах в мягких условиях ..... 7

При взаимодействии «растворов металлов», полученных методом конденсации паров ряда металлов (КПМ), и оксидов металлов различной морфологии разработаны гетерогенные композиции, позволяющие активировать С–Н и С–С связи в парафиновых углеводородах в мягких условиях. Результаты проведенного физико-химического анализа позволяют предположить, что размеры частиц металлов в этих катализаторах находятся в основном в пределах нанометрового диапазона. Каталитические свойства приготовленных композиций были исследованы в гидроконверсии  $C_5$ – $C_{16}$  *n*-алканов. Показано, что на их основе могут быть целенаправленно созданы перспективные катализаторы для структурного преобразования *n*-парафинов в экологически чистые высокооктановые бензины и смазочные масла.

**Ключевые слова:** активация алканов, наноразмерные частицы металла, конденсация паров металла, катализаторы.

## КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Егоров А.Г., Гильманов Х.Х., Ламберов А.А., Уртяков П.В.

### Диффузионная модель процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен в неподвижном слое железокалиевого катализатора ..... 14

Предложена математическая модель процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен в неподвижном слое промышленных саморегенерирующихся железо-калиевых катализаторов КДОМ и ЖКД, которая учитывает размер и форму зерен катализатора, константы скоростей и энергии активации прямой (дегидрирование) и обратной (гидрирование) реакций, а также реакций крекинга и саморегенерации, накопление вымываемого и невымываемого кокса. Математическая модель адекватно описывает физические и химические процессы, имеющие место при дегидрировании изоамиленов в промышленных реакторах с различной загрузкой железо-калиевых катализаторов при вариации режимных параметров эксплуатации реактора (нагрузка по сырью, степень разбавления сырья паром, температура и давление на входе в реактор) и позволяет оптимизировать технологические параметры промышленного процесса.

**Ключевые слова:** дегидрирование изоамиленов, диффузионная модель, изопрен, железо-калиевый катализатор, математическое моделирование.

Мустафина С.А., Берзина Д.В., Смирнов Д.Ю.

### Моделирование процесса дегидрирования метилбутенов в присутствии оксидных железокалиевых катализаторов ..... 22

Проведен анализ каталитического процесса дегидрирования метилбутенов в изопрен. Построена математическая модель про-

цесса для адиабатического реактора с неподвижным слоем катализатора, которая учитывает изменение числа молей в реакционной газовой смеси (или реакционном объеме), и нестационарная неизотермическая модель для реактора вытеснения. Разработаны вычислительный алгоритм и программа для расчета основных показателей процесса: конверсии метилбутонов, выхода изопрена и селективности его образования. На основе построенной модели проведена технологическая оптимизация и найдены оптимальные значения управляющих параметров (скорость подачи сырья на входе в реактор, температура на входе в реактор, мольное разбавление сырья водяным паром), позволяющих получать целевые продукты с максимальным выходом при ограничениях на минимально допустимые значения селективности образования изопрена и конверсии метилбутонов.

**Ключевые слова:** синтетический каучук, кинетическая модель, оптимальное управление, дегидрирование метилбутонов.

Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е.,  
Бакун В.Г., Земляков Н.Д.

### **Синтез высокомолекулярных углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальтовом катализаторе ..... 27**

В синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальтовом катализаторе изучена зависимость селективности и производительности процесса от технологических параметров – температуры, давления, объемной скорости и состава синтез-газа. Установлено, что повышение температуры на 17 °С при ОСГ 60 ч<sup>-1</sup> снижает селективность процесса по высокомолекулярным углеводородам C<sub>35+</sub> на 24 %, а при ОСГ 100 ч<sup>-1</sup> – на 69 %. Изменение давления от 0,1 до 2,0 МПа способствует росту этих показателей, а увеличение объемной скорости газа от 60 до 300 ч<sup>-1</sup> приводит к их уменьшению. Показано, что для получения высокомолекулярных углеводородов C<sub>35+</sub> (церезин) следует использовать концентрированные смеси синтез-газа. Фактический состав образующихся углеводородов отличается от теоретического, рассчитанного согласно молекулярно-массовому распределению Андесона – Шульца – Флори (ASF), что указывает на то, что в реальных условиях синтеза распределение описывается более сложными зависимостями. Результаты исследований носят прикладной характер и предназначены для создания опытно-промышленной установки получения церезина марки 100.

**Ключевые слова:** синтез Фишера – Тропша, катализатор кобальтовый, параметры процесса, высокомолекулярные углеводороды C<sub>35+</sub> (церезин), селективность, производительность.

Гогин Л.Л., Жижина Е.Г.

### **One-pot процесс получения замещенных антрахинонов диеновым синтезом в присутствии растворов Mo-V-P гетерополикислот ..... 33**

Кислотно-каталитическую конденсацию замещенных 1,3-бутадиенов с *para*-хинонами и окисление получаемых аддуктов можно проводить как одну технологическую операцию в присутствии водных растворов Mo-V-P гетерополикислот (ГПК) об-

щего состава  $H_nP_zMo_yV_xO_b$ . Эти растворы обладают бифункциональными каталитическими свойствами, являясь одновременно сильными бренстедовскими кислотами и довольно сильными обратимо действующими окислителями. Конденсация 1,4-нафтохинона (НХ) с 1,3-бутадиеном в растворах высокованадиевых ГПК брутто-состава  $H_{15}P_4Mo_{18}V_7O_{89}$  и  $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$  в присутствии смешивающихся с водой органических растворителей (ацетона, 1,4-диоксана) приводит к 9,10-антрахинону (АХ) с выходом около 70 % и чистотой до 97 % при полной конверсии НХ. Реакция между НХ и замещенными 1,3-бутадиенами в аналогичных условиях позволяет получать замещенные антрахиноны с выходами до 90 % и чистотой до 99 %. Катализаторы регенерируются кислородом в отдельной стадии и используются многократно.

**Ключевые слова:** антрахиноны, гетерополикислоты, диеновый синтез.

Данов С.М., Орехов С.В., Федосов А.Е., Федосова М.Е., Шишкин А.И.

### **Катализатор «силикалит титана в полимерной матрице» для процесса совместного получения пирокатехина и гидрохинона ..... 39**

Предложен метод синтеза новых каталитических систем на основе силикалита титана (TS-1) для жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода, позволяющих с выходом 90–92 % по пирокатехину и гидрохинону (1:1) организовать непрерывный процесс взамен действующей периодической технологии с промежуточным выделением порошкообразного катализатора – силикалита титана. Метод основан на капсулировании TS-1 в полимерной матрице (полипропилен, полиэтилен, полистирол и их сополимеры). На примере систем TS-1/полипропилен и TS-1/полистирол показано, что природа полимерной матрицы влияет на каталитические свойства системы. Проведено сравнение каталитических свойств систем TS-1/полипропилен и TS-1/полистирол со свойствами промышленного катализатора фирмы EniChem. Использование каталитической системы TS-1/полипропилен позволит увеличить производительность при действующих технологиях и значительно снизить энергетические затраты.

**Ключевые слова:** силикалит титана TS-1, капсулирование, фенол, жидкофазное окисление, пероксид водорода.

## **КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Нестеренко С.С., Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А.

### **Каталитическое обезвреживание газовых выбросов при изменении в широких пределах концентрации примесей летучих органических соединений ..... 45**

В статье рассмотрены проблемы терموкаталитической очистки газовых выбросов в условиях значительного колебания концентрации примесей на примере содержащих 1–15 г/м<sup>3</sup> толуола отходящих газов производства электроизоляционных материалов линии пропитки ленты толуольным раствором каучука. Экспери-

ментально найдены кинетические характеристики содержащего палладий и оксидных промышленных катализаторов в реакции глубокого окисления толуола, методы математического моделирования применены для анализа процессов в адиабатическом реакторе. Исследовано поведение процесса в условиях как управления расходом воздуха на разбавление при фиксированной входной температуре, так и управления температурой на входе при фиксированной степени разбавления смеси воздухом. Рассмотрены особенности процесса при однослойной и двухслойной загрузке реактора, обсуждены проблемы и ограничения применения содержащего палладий катализатора на первом слое при двухслойной загрузке реактора. Предложены технические и технологические способы организации каталитического процесса для обезвреживания выбросов указанного состава.

**Ключевые слова:** каталитический реактор, обезвреживание газовых выбросов, кинетика глубокого окисления толуола, Pd-содержащий катализатор, оксидные катализаторы, математическое моделирование.

## БИОКАТАЛИЗ

Родина В.О., Решетников С.И., Яковлев В.А.

**Изучение процесса получения жирных спиртов путем парциальной гидродеоксигенации биодизеля и олеиновой кислоты ..... 55**

Изучены закономерности парциального восстановления производных жирных кислот до соответствующих жирных спиртов в условиях статического и проточного реакторов. Согласно результатам, полученным в статическом реакторе, для получения максимального выхода основных продуктов в качестве исходного субстрата следует использовать жирную кислоту. Из экспериментов в проточном реакторе определены оптимальные условия процесса для получения спиртов и восков: температуры в диапазоне 280–330 °С и давление от 3,5 до 5,3 МПа. Предложены схема процесса парциального восстановления жирных кислот, учитывающая целевые (жирные спирты) и все побочные кислородсодержащие продукты, и математическая модель, описывающая данную схему. Определены константы основных стадий превращения олеиновой кислоты, которые могут быть использованы для оценки распределения продуктов при вариации времени контакта.

**Ключевые слова:** биодизель, гидродеоксигенация, гидрокрекинг, жирные спирты, жирные свободные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот.

Никутьшин П.А., Сальников В.А., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А.

**Влияние состава и кислотности нанесенных сульфидных катализаторов на их активность и дезактивацию в гидродеоксигенации гваякола ..... 63**

Приготовлены  $XMo_6ГПС/Al_2O_3$  катализаторы на основе гетерополисоединений (ГПС) структуры Андерсона типа  $XMo_6ГПС$  с центральными гетероатомами – *d*-элементами 4-го и *p*-элементом 3-го периода ( $X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al$ ), а также катализа-

торы  $\text{Co}_6(\text{ЛК})\text{-P}\text{Mo}_{12}/\text{носитель}$ , на основе 12-молибдофосфорной гетерополикислоты и цитрата кобальта, где в качестве носителя использовали сибунит,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , зауглероженный оксид алюминия и оксиды алюминия, модифицированные цеолитами ZSM-5 и BETA. Полученные носители и катализаторы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, термопрограммированной десорбции аммиака. Свойства катализаторов в гидродеоксигенации (ГДО) гваякола изучали в проточной установке при 260 °С, 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья  $80 \text{ ч}^{-1}$ , соотношении  $\text{H}_2$ : сырье 500 л/л. Установлено, что активность  $\text{XMo}_6\text{ГПС}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов зависит от типа гетероатома X: наиболее активны катализаторы с Co и Ni, наименее – с Cu. Установлена линейная антибатная корреляция между активностью катализаторов в ГДО и кислотностью используемых носителей. Показано, что пониженная активность цеолитсодержащих катализаторов обусловлена высокой степенью их дезактивации. Для ГДО растительного сырья рекомендованы катализаторы, приготовленные на зауглероженном оксиде алюминия, показавшие наиболее высокую активность и устойчивость к дезактивации.

**Ключевые слова:** гваякол, бионефть, гетерополисоединения, сульфидные катализаторы, гидродеоксигенация, кислотность, активность, дезактивация.

Новожилов Е.В., Аксенов А.С., Демидов М.Л., Чухчин Д.Г., Доценко Г.С., Осипов Д.О., Синицын А.П.

**Применение комплексных биокатализаторов на основе рекомбинантных ферментных препаратов *Penicillium verruculosum* для гидролиза полуцеллюлозы из лиственной древесины ..... 74**

Проведено сравнительное исследование эффективности применения биокатализаторов на основе рекомбинантных ферментных препаратов, полученных с использованием гриба *Penicillium verruculosum*, для гидролиза полуцеллюлозы из лиственной древесины. Определена активность биокатализаторов по отношению к различным видам полуцеллюлозы и зависимость глубины исчерпывающего гидролиза от ее размола и высушивания. Показано, что полуцеллюлоза после варки с зеленым щелоком обладает высокой реакционной способностью по отношению к ферментативному гидролизу целлюлазным комплексом и представляет несомненный интерес в качестве субстрата при масштабировании биотехнологических процессов биоконверсии возобновляемого растительного сырья.

**Ключевые слова:** биокатализаторы, целлюлозосодержащее сырье, полуцеллюлоза, ферментативное осахаривание, целлюлазы.