

17
K29

ISSN 1816-0387

КАТАЛИЗ



В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

1/2013



КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бланкеншип С., Разш Р., Сун М., Урбансиц М., Золдак Р.
Каталитическая технология очистки олефинов от ацетиленов, NO_x и кислорода 7

Эффективное извлечение ценных углеводородов из потоков отходящих газов каталитического крекинга в значительной степени зависит от концепции, применяемой на стадии селективного гидрирования. Компания «Clariant» предлагает для этой цели два типа катализаторов. Никелевый сульфидированный катализатор, применяемый в промышленном масштабе, рекомендуется при нормальных концентрациях CO. Для потоков, содержащих высокие концентрации (несколько процентов) CO, при малых количествах серы или ее отсутствии разработан катализатор на основе драгоценного металла. Отходящие газы («офф»-газы) с установок каталитического крекинга (Fluid Catalytic Cracking – ККФ) и установок глубокого каталитического крекинга обычно используются как топливные, несмотря на то, что некоторые содержащиеся в них компоненты, такие как водород, этилен и пропилен, имеют более высокую ценность. До сравнительно недавнего времени затраты на их извлечение из отходящих газов с использованием традиционных технологий очистки от примесей ацетилена, метилацетилена и диолефинов превышали коммерческую выгоду из-за проблемы отравления катализаторов присутствующими примесями серы и тяжелых металлов. В статье обсуждаются последние разработки в области технологии селективного гидрирования, касающиеся как новых, так и существующих катализаторов, которые в течение последних нескольких лет позволили решить указанные проблемы и в значительной степени усовершенствовать процесс извлечения ценных компонентов.

Ключевые слова: отходящие газы FCC, очистка олефинов, сульфидированный никелевый катализатор, катализатор на основе драгметалла.

Кумар Н., Маки-Арвела П., Мусакка Н., Кубикка Д., Кангас М., Тиитта М., Остерхольм Х., Леино А.-Р., Кордас К., Хейккила Т., Салми Т., Мурзин Д.Ю.

Раскрытие циклов в декалине с использованием иридийсодержащих гибридных цеолитных мезопористых материалов 11

В данной работе были приготовлены гибридные микро-мезопористые материалы на основе MCM-41 совместно со структурами BEA от TON, которые были охарактеризованы физико-химическими методами (РФЭС, туннельная и сканирующая электронная микроскопия, ИК спектроскопия адсорбции зонда – пиридина) и протестированы в реакции раскрытия циклов в декалине при 523–623 К. Обе фазы, соответствующие микропористым и мезопористым материалам присутствовали в приготовленных гибридных материалах. Введение иридия не меняло фазовую чистоту, изменяя однако кислотность из-за взаимодействия металла–носитель. Детальный анализ 2D/3D изомеров показал, что основные продукты раскрытия циклов на гибридных ириди-

CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Blankenship S., Rajesh R., Sun M., Urbancic M., Zoldak R.
Catalyst technology for the removal of acetylenes, NO_x and oxygen from olefin streams 7

Efficient extraction of valuable hydrocarbons from waste gas flows FCC largely depends on the concept, used under selective hydrogenation. The company «Clariant» offers for this purpose two types of catalysts. Sulfided nickel catalyst used on an industrial scale, it is recommended under normal CO levels. For streams containing high concentrations (a few percent) of CO, with small amounts of sulfur or lack developed catalyst precious metal. The off-gases («off»-gases) from catalytic cracking (Fluid Catalytic Cracking – FCC) and deep catalytic cracking units are typically used as fuel, despite the fact that some compounds they contain, such as hydrogen, ethylene, and propylene, have greater value. Until relatively recently, the cost of removal from flue gas using conventional treatment technologies from admixtures of acetylene, methylacetylene and diolefins exceeded commercialized because of the problem of poisoning catalyst impurities present sulfur and heavy metals. This paper discusses the latest developments in technology selective hydrogenation on both new and existing catalysts, which in recent years have allowed to solve these problems and greatly improve the extraction of valuable components.

Keywords: off-gas FCC, cleaning olefin sulfided nickel catalyst, a catalyst based on precious metals.

Kumar N., Mäki-Arvela P., Musakka N., Kubicka D., Kangas M., Tiitta M., Österholm H., Leino A.-R., Kordas K., Heikkilä T., Salmi T., Murzin D.Yu.

On the way to improve cetane number in diesel fuels: ring opening of decalin over Ir-modified embedded mesoporous materials 11

Embedded materials prepared from MCM-41 together with BE or TON were synthesized, characterized and tested in the ring opening of decalin in a temperature range of 523–623 K. The characterization results revealed that both microporous and mesoporous phases were present in the catalyst. Ir-modification did not change the phase purity, affecting, however, the acidity due to metal-support interactions. The parameters studied in ring opening of decalin were support structure, presence of Ir and temperature. The detailed analysis of 2D/3D isomers and ring opening products showed that the main ring opening products contained ethyl side chain. The Ir-modified embedded mesoporous catalysts were active and relatively selective in the ring opening of decalin, giving

евых катализаторах содержат в боковой цепи этильную группу. Результаты показали, что модифицированный иридием мезопористый МСМ-41 со встроенной структурой цеолита BEA активен в раскрытии циклов в декалине при 573 К и 6 МПа. Максимальная селективность по продуктам раскрытия циклов в этом случае составила 31 % при конверсии 98 %.

Ключевые слова: встроенные мезопористые материалы, H-NK-MM-BEA, H-NK-MM-TON, Ir-модифицированные мезопористые материалы, кольцо открытия декалине.

Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логина А.Н., Лысенко С.В.
Катализаторы на основе цеолита ZSM-23 в процессе изодепарафинизации масляного сырья26

С целью разработки эффективных катализаторов процесса изодепарафинизации, направленного на снижение температуры текучести масел и дизельных топлив, синтезированы гранулированные катализаторы Pt/(ZSM-23- γ -Al₂O₃) с различным содержанием платины и цеолита. Методами РФА, ТПД аммиака, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследованы их физико-химические свойства. На лабораторной установке с проточным реактором исследовано влияние состава катализаторов и условий проведения процесса (1,0–3,0 МПа, 220–400 °С) на показатели изодепарафинизации масляной фракции 280 °С-КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля. Наиболее высокие выходы при одинаковых значениях температуры текучести продуктов получены на катализаторе, содержащем 0,30 мас.% платины, нанесенной на носитель, содержащий 20 мас.% цеолита ZSM-23 и 80 мас.% γ -Al₂O₃. Анализ основных показателей работы катализаторов изодепарафинизации на основе цеолита ZSM-23 и депарафинизации на основе цеолита ZSM-5 показал, что катализаторы на основе ZSM-23 обеспечивают получение депарафинированных продуктов с большим выходом, чем лабораторные и промышленные катализаторы на основе ZSM-5.

Ключевые слова: изодепарафинизация, каталитическая депарафинизация, ZSM-23, ZSM-5, базовое масло (catalytic dewaxing, isodewaxing, base stocks).

35 % selectivity to the ring opening products at 98 % conversion at 573 K and 6 MPa.

Keywords: embedded mesoporous materials, H-NK-MM-BEA, H-NK-MM-TON, Ir-modified mesoporous materials, ring opening of decalin.

Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V.
Catalysts based on ZSM-23 zeolite in the process of oil feedstock iso-dewaxing26

The goal is to develop effective catalysts for iso-dewaxing process to reduce the pour point of oils and diesel fuels. Granular catalysts Pt/(ZSM-23- γ -Al₂O₃) with different contents of platinum and zeolite are synthesized. Physico-chemical properties of the catalysts are studied by XRD, TPD of ammonia, low-temperature nitrogen adsorption-desorption. Influence of catalysts composition and process conditions (1,0–3,0 MPa, 220–400 °C) on the performance iso-dewaxing of 280 °C-KK oil fraction, which is isolated from the products of hydrocracking of vacuum gas oil, was studied in a laboratory setting with a flow reactor. The highest yield, with the same values of fluidity temperature of products was obtained on the catalyst containing 0,30 wt.% platinum on support containing 20 wt.% zeolite ZSM-23 and 80 wt.% γ -Al₂O₃. Analysis of key performance indicators of iso-dewaxing catalysts based on zeolite ZSM-23 and dewaxing catalysts based on zeolite ZSM-5 showed that the catalysts based on ZSM-23 provide for the reception of dewaxed products with higher yield than laboratory and industrial catalysts based on ZSM-5.

Keywords: iso-dewaxing, catalytic dewaxing, ZSM-23, ZSM-5, the base stocks.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В.
Каталитическое окисление природного газа с применением беспламенных горелок новой конструкции34

Рассмотрены различные аспекты работы традиционно используемых горелок для окисления газообразных углеводородов, теплообменных аппаратов, применяемых для рекуперации тепла. Дано описание разработанного в ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» способа эффективного сжигания топлива с глубокой рекуперацией тепла отходящих дымовых газов и поддержанием заданной адиабатической температуры горения на основе использования беспламенной горелки и теплообменных аппаратов новой конструкции. На экспериментальном стенде проведены испытания работы горелки: определены зависимости аэродинамического сопротивления слоя и содержания несгоревших углеводородов, CO и NO_x в продуктах сгорания от расхода топливно-воздушной смеси и ади-

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Astanovsky D.L., Astanovsky L.Z., Kustov P.V.
Catalytic oxidation of natural gas using a new design flameless burners34

Various aspects of the traditionally used torches for oxidation of gaseous hydrocarbons, heat exchangers used for heat recovery were considered. There is a description of the method, developed by «FAST ENGINEERING» company for efficient combustion with deep heat recovery of flue gases and maintenance of the desired adiabatic combustion temperature using flameless burners and heat exchangers of a new design. The tests were carried out on the burner experimental stand: dependency drag the granular layer and the content of unburned hydrocarbons, CO and NO_x in the flue gas flow rate of the fuel-air mixture and the adiabatic combustion temperature were determined. This method of burning fuel can provide the required temperature of the products combustion to the con-

абатической температуры горения топлива. Показано, что данный способ сжигания топлива позволяет обеспечить требуемую температуру продуктов сгорания перед потребителем тепловой энергии и сократить потребление топлива на 5–20 %. Сжигание топлива при адиабатической температуре горения не выше 1200 °С практически исключает содержание в продуктах сгорания CO и NO_x. Разработанные беспламенная горелка и теплообменные аппараты нового поколения, а также технология эффективного сжигания топлива могут использоваться для паровых и водогрейных котлов, газовых турбин, в каталитических реакторах получения синтез-газа из природного газа для его переработки в водород, аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды и др.

Ключевые слова: окисление газообразных углеводородов, каталитический реактор, беспламенная горелка, адиабатическая температура горения, теплообменный аппарат радиально-спирального типа, рекуперация тепла, энергосбережение, защита окружающей среды.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Таран О.П., Деком К., Полянская Е.М., Аюшеев А.Б., Бессон М., Пармон В.Н.

Катализаторы на основе углеродного материала «Сибунит» для глубокого окисления органических экотоксикантов в водных растворах. Аэробное окисление фенола в присутствии окисленных углеродных и Ru/C катализаторов.....40

Впервые проведены систематические исследования влияния условий окислительной обработки перспективного с точки зрения создания процессов окислительной очистки промышленных стоков углеродного материала серии «Сибунит» (S4) на химический состав его поверхности и каталитические свойства в реакциях глубокого окисления органических экотоксикантов в водных растворах. Исследовано влияние химического состава поверхности окисленного в различных условиях углеродного материала S4 на его каталитические свойства в жидкофазном аэробном окислении фенола, а также каталитические свойства рутениевых катализаторов (3 мас.% Ru), приготовленных на образцах окисленного углеродного носителя S4. Обнаружена активность углеродных образцов в окислении фенола, которая растет с увеличением числа карбонильных и фенольных групп на поверхности углерода и уменьшается с увеличением количества карбоксильных и лактонных групп. Однако по активности углеродные образцы заметно уступают Ru-содержащим катализаторам. Подобран оптимальный метод предобработки углеродного носителя, позволяющий получать наиболее стабильный и активный катализатор Ru/Сибунит для жидкофазного окисления кислородом воздуха соединений класса фенолов.

Ключевые слова: углеродные материалы, Сибунит, аэробное окисление, кислородсодержащие группы.

Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В.
Исследование процесса формирования титансодержащего цеолита51

С целью разработки эффективного гетерогенного катализатора жидкофазного эпоксирирования олефинов пероксидом водоро-

сумер thermal energy and reduce the fuel consumption by 5–20 %. Burning of a fuel at the adiabatic combustion temperature is not higher than 1200 °C, virtually eliminating the content of CO and NO_x in the flue gas. Designed flameless burner and heat exchangers of a new generation, as well as efficient combustion technology can be used for steam and hot water boilers, gas turbines, catalytic reactors for production of synthesis gas from natural gas for processing into hydrogen, ammonia, methanol, synthetic liquid hydrocarbons and etc.

Keywords: oxidation of gaseous hydrocarbons, catalytic reactor flameless burner, the adiabatic combustion temperature, heat exchanger radial spiral type heat recovery, energy conservation, and environmental protection.

DOMESTIC CATALYSTS

Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayusheyev A.B., Besson M., Parmon V.N.

Catalysts based on carbon material «Sibunit» for the deep oxidation of organic toxicants in water solutions. Aerobic oxidation of phenol in the presence of oxidized carbon and Ru/C catalysts.....40

The authors conducted a systematic study of carbon material series «Sibunit» (S4) prospective for the processes of oxidative treatment of industrial waste. The effect of the conditions of oxidative treatment of «Sibunit» (S4) on the chemical composition of its surface and catalytic properties in the deep oxidation of organic toxicants in aqueous solutions was investigated. The influence of the chemical composition of the surface of oxidized under different conditions of the carbon material S4 on its catalytic properties in the liquid-phase aerobic oxidation of phenol, and the catalytic properties of ruthenium catalysts (3 wt.% Ru), prepared on samples of oxidized carbon support S4. Active carbon samples in the oxidation of phenol was detected and it increases with the number of carbonyl and phenolic groups on the carbon surface and decreases with the number of carboxyl and lactone groups. However, the activity of carbon samples noticeably inferior Ru-containing catalysts. The optimal method of pretreatment carbon support to produce the most stable and active Ru/Sibunit catalyst for liquid-phase oxidation of oxygen compounds of the class of phenols is chosen.

Keywords: carbon materials, Sibunit, aerobic oxidation, oxygen-containing groups.

Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Ovcharova A.V.
Researching of the process of a titanium-containing zeolite forming.....51

The aim is to develop an efficient heterogeneous catalyst for liquid-phase epoxidation of olefins by hydrogen peroxide, for this a study

да проведено исследование способов формирования титансодержащего цеолита, основанных на гранулировании и нанесении активного компонента на твердые носители. Предпочтительным оказался метод экструзионного гранулирования титансодержащего цеолита со связующим. В качестве связующего компонента опробованы как органические, так и неорганические соединения, обладающие вяжущими свойствами (алюмосиликаты, оксиды алюминия, кремния и другие природные и синтетические материалы). Качество гранулированных катализаторов оценивали по механической прочности и каталитической активности – выходу оксида пропилена и эпихлоргидрина в процессе эпоксицирования соответствующих олефинов. Оптимальное сочетание механической прочности ($54\text{--}68\text{ кгс/см}^2$) и каталитической активности (высокие выходы продуктов) получено на гранулированном титансодержащем цеолитном катализаторе, приготовленном при использовании в качестве связующего 5,6-оксинитрата алюминия в количестве 10–15 % (в пересчете на Al_2O_3). Данные РФА и инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о сохранении структуры титансодержащего цеолита в процессе его формирования предложенным в работе способом.

Ключевые слова: формирование, титансодержащий цеолит, эпоксицирование, оксид пропилена, эпихлоргидрин.

of molding processes of titanium zeolite is conducted. Methods are based on granulation and application of the active ingredient to a solid supports. The extrusion granulation of titanium zeolite with binder was preferred. Organic and inorganic compounds, astringent (silica-alumina, aluminum, silicon, and other natural and synthetic materials) have been tested as a binder. Quality of the granular catalysts was evaluated by mechanical strength and catalytic activity – yield of propylene oxide and epichlorohydrin in the epoxidation of corresponding olefins. Optimal combination of mechanical strength ($54\text{--}68\text{ kg/cm}^2$) and catalytic activity (high yield) was obtained on a titanium zeolite catalyst, prepared prepared с 5,6 oxyaluminum nitrate of 10–15 % (based on Al_2O_3) as a binder. These XRD and infrared spectroscopy reflect continuing titanium zeolite structure during its formation in the proposed method.

Keywords: mold, titanium-containing zeolite, epoxidation, propylene oxide, epichlorohydrin.

БИОКАТАЛИЗ

Ванг Ю., Ванг Х., Джин Дж.

Fe-гуминовые кислоты в качестве катализатора для сжижения угля60

Исследована возможность повышения активности катализаторов на основе железа путем уменьшения размера частиц, увеличивая дисперсность катализатора. Хелатное соединение железа с гуминовой кислотой (НА), макромолекулы которого имеют радиус в диапазоне 6–50 нм, является действительно высокодисперсным. Fe^{2+} или Fe^{3+} тонко диспергированы в матрицу НА путем ионного обмена с $-\text{COOH}$ группами или хелата с карбонильной группой в макромолекулах НА. Частицы железа до и после хелатирования с гуминовой кислотой охарактеризованы методами РФА и ИК-фурье-спектроскопии. Установлено, что в НА-Fe присутствуют $\alpha\text{-FeOOH}$, ферригидрит и аморфное железо. Лабораторные испытания показали, что катализатор НА-Fe проявляет высокую каталитическую активность в сжижении углей, конверсия угля и выход бензина существенно улучшены.

Ключевые слова: гуминовая кислота, катализатор гуминовая кислота-Fe, катализаторы, сжижение углей.

BIOCATALYSIS

Wang Q., Wang H., Jin J.

Humic acid-Fe as catalyst for coal liquefaction60

Research to increase the activity of iron based catalysts focuses on decreasing the particle size, increasing catalyst dispersion. The chelate compound of iron with humic acid (HA), which macromolecules radii can range from 6 to 50 nm, is truly in a highly dispersed state. Fe^{2+} or Fe^{3+} were dispersed finely into the HA matrix through the ion exchange with $-\text{COOH}$ groups or chelate with carbonyl group in humic acid macromolecules. X-ray diffraction (XRD) and FT-IR spectrophotometer were used to characterize iron species before or after chelating with humic acid. The results indicate that there exist $\alpha\text{-FeOOH}$, ferrihydrite and amorphous iron in HA-Fe. Most of the work has been conducted on a laboratory scale, and the results show that HA-Fe catalyst was approved for its excellent catalytic activity in coal liquefaction, and the conversion and oil yield of coal have been greatly improved.

Keywords: humic acid, humic acid-Fe catalyst, catalysis, coal liquefaction.

Ефременко Е.Н., Степанов Н.А., Гудков Д.А., Сенько О.В., Лозинский В.И., Варфоломеев С.Д.

Иммобилизованные грибные биокатализаторы для получения комплекса целлюлаз, гидролизующего возобновляемое растительное сырье68

В статье обсуждаются характеристики процессов направленного формирования образцов гетерогенных биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток различных микроскопических грибов, характеризующихся высокой продуктивностью по

Efremenko E.N., Stepanov N.A., Gudkov D.A., Senko O.V., Lozinski V.I., Varfolomeev S.D.

Immobilized fungal biocatalysts to process a cellulose complex, which hydrolysed a renewable vegetal feed68

There is discussion of the characteristics of directional formation of samples of heterogeneous biocatalysts based on immobilized cells in different micromycetes, which are characterized by high cellulases productivity having different substrate specificity (endoglucanase,

целлюлазам, имеющим различную субстратную специфичность (эндоглюканызы, экзоглюканызы и бета-глюкозидазы). На основе исследования каталитических и операционных характеристик разработанных биокатализаторов отобраны образцы иммобилизованных клеток, характеризующиеся максимальной продуктивностью по ферментам целлюлазного комплекса. Установлено, что лучшим среди них является биокатализатор, разработанный на основе спор гриба *Aspergillus terreus*, иммобилизованных в криогель поливинилового спирта. Впервые показано, что разработанный биокатализатор стабильно сохраняет высокий уровень продуктивности по полному комплексу целлюлаз при использовании различных субстратов-индукторов биосинтеза ферментов: березовых и дубовых опилок, рисовой и пшеничной соломы. Показана возможность эффективного использования целлюлазных комплексов, полученных как результат функционирования иммобилизованных клеток, в процессах осахаривания различных целлюлозосодержащих отходов сельского хозяйства и конверсии получаемых сахаров в органические растворители (этанол, бутанол), рассматриваемые как перспективные виды альтернативного топлива. Полученные при этом концентрации органических растворителей в средах с иммобилизованными клетками существенно выше тех, что установлены для свободных клеток тех же микроорганизмов.

Ключевые слова: биокатализатор, целлюлазы, иммобилизованные клетки, мицелиальные грибы, биоэтанол, биобутанол.

exoglucanase and beta-glucosidase). Samples of immobilized cells, characterized by maximum productivity on enzymes cellulase complex, selected on the basis of the study of catalytic and operational characteristics designed biocatalysts. Biocatalyst, developed on the basis of spores *Aspergillus terreus*, immobilized in cryogel of polyvinyl alcohol, is the best. First time we show that the developed biocatalyst steadily maintains a high level of productivity for the full range of cellulases using different substrates, inducers biosynthetic enzymes: birch and oak sawdust, rice and wheat straw. It is possible to effectively use the cellulase complex in saccharification of cellulose of various agricultural residues and conversion of sugars produced in organic solvents (ethanol, butanol), which are promising types of alternative fuel. Concentrations of organic solvents in the media with immobilized cells produce a substantial higher than the concentration of free cells of the same microorganisms.

Keywords: biocatalyst, cellulase, immobilized cells, filamentous fungi, bioethanol, biobutanol.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

V Международный промышленно-экономический форум «Стратегия объединения: решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе» (29–30 октября 2012 г.)77

INFORMATION

V International Industrial and Economic Forum «Strategy of association: Decision of topical problems of oil and gas and petrochemical complex at the present stage» (29–30 October 2012)77

ХРОНИКА

Евгений Зиновьевич Голосман (юбилей 75 лет)79

CHRONICLE

75th anniversary of the E.Z. Golosman79