

11
K29

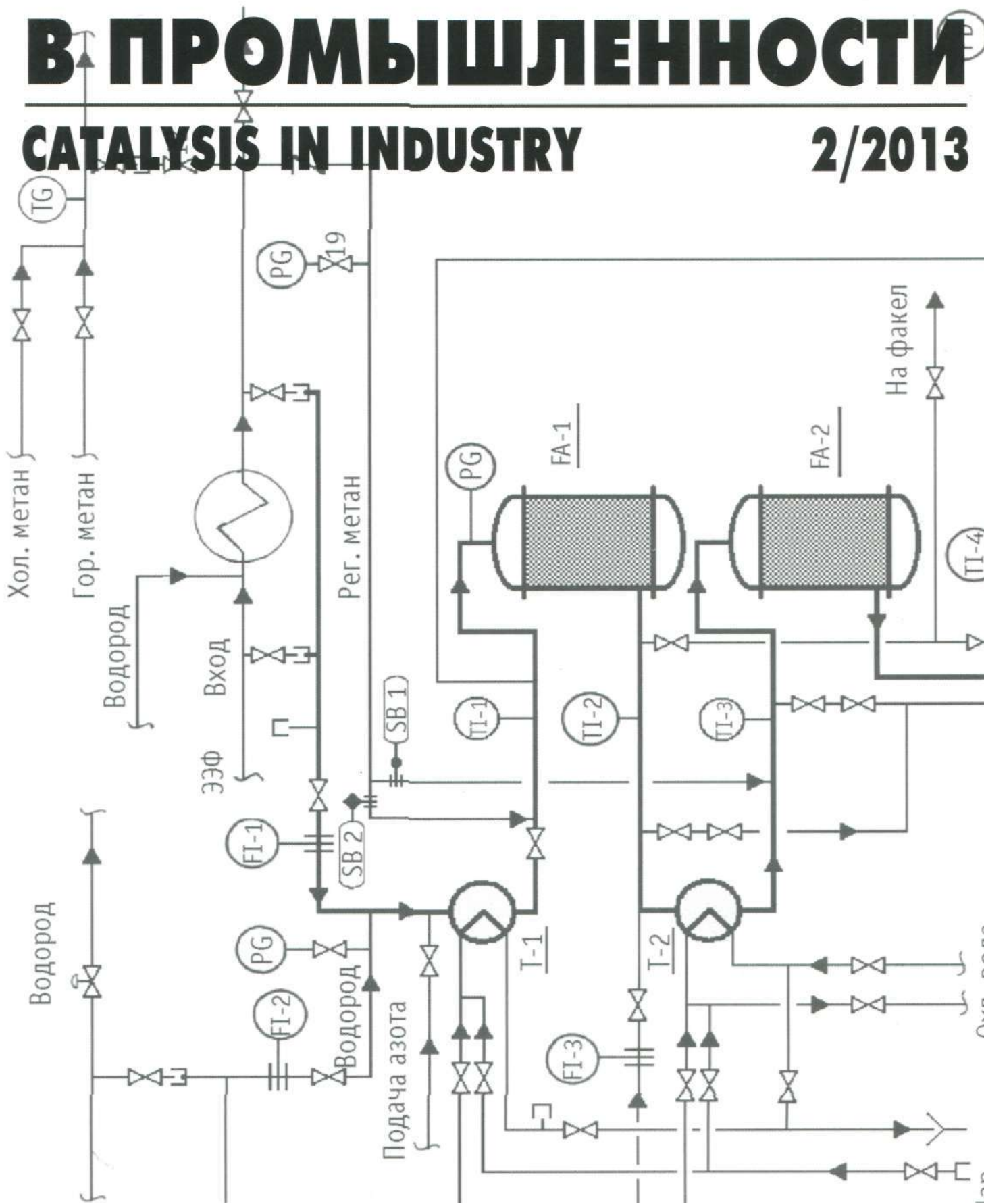
КАТАЛИЗ



В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

2/2013



КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Балларини А.Д., де Мигуэль С., Кастро А., Селза О.

Дегидрирование *n*-декана на биметаллических PtSn и PtGe катализаторах, приготовленных с использованием DIP-процесса 8

Изучены каталитические свойства Pt, PtSn и PtGe на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-A}$), нанесенном на сферы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-A}$) путем погружения их в бемитный гель, в реакции дегидрирования *n*-декана. Исследовано влияние олова и германия в качестве добавок к платине на активность и селективность катализаторов. Исследования проводились в реакциях дегидрирования циклогексана, гидрогенолиза циклопентана, а также методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ), хемосорбции водорода, фотоэлектронной спектроскопии (электронной спектроскопии для химического анализа, ЭСХА), термогравиметрического анализа (ТГА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Наилучшие характеристики получены с использованием катализатора Pt(0,5)Sn/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}$; при этом отмечены слабое электронное взаимодействие между металлами, поверхностная сегрегация Sn и наличие окисленного Sn, стабилизированного на носителе. В PtGe катализаторах выявлено сильное взаимодействие между металлами, возможно образование сплава. По каталитическим свойствам изученные катализаторы сравнимы с описанными в цитируемых патентах.

Ключевые слова: структурированные катализаторы, DIP-покрытие, *n*-декан, дегидрирование, высшие парафины

Кузьмин В.З., Каюмов И.А., Сафарова И.И., Сафин Д.Х., Шепелин В.А.

Развитие технологии получения высококонцентрированного изобутилена 22

Действующая на предприятиях России технология выделения изобутилена полимеризационной чистоты основана на синтезе *трет*-бутилового спирта (ТБС) путем гидратации изобутилена, содержащегося в сырьевых углеводородных фракциях, с последующим выделением и разложением ТБС. Гидратация изобутилена осуществляется в реакторах реакционно-экстракционного типа в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора и противоточном режиме подачи исходных реагентов. В плане модернизации существующей технологии в статье предложен вариант осуществления процесса в проточном реакторе при соотношениях реагентов, близких к стехиометрическим. Изучена зависимость конверсии изобутилена и количества побочных продуктов (димеров, *втор*-бутанола) от вида исходного углеводородного сырья и параметров проведения процесса. В качестве сырья использованы изобутан-изобутиленовая (ИИФ) и бутилен-изобутиленовая (БИФ) фракции. Показано, что на фракции БИФ конверсия изобутилена меньше, а концентрация побочных продуктов больше, чем на ИИФ. Предложена схема орга-

CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Ballarini AD, de Miguel S., Castro A., Scelza O.

***n*-Decane dehydrogenation on bimetallic PtSn and PtGe catalysts prepared by dip-coating 8**

The catalytic performance of Pt, PtSn and PtGe supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-A}$) deposited by dip-coating of spheres of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-A}$) is studied in the *n*-decane dehydrogenation. The effect of Sn and Ge addition to Pt on the activity and selectivity was analyzed. The catalytic characterization was carried out by using cyclohexane dehydrogenation (CHD), cyclopentane hydrogenolysis (CPH), temperature-programmed reduction (TPR), hydrogen chemisorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electronic microscopy (SEM). Pt(0,5)Sn/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A}$ catalyst had the best catalytic performance and showed a low electronic interaction between the metals, with a surface segregation of Sn and the presence of oxidized Sn stabilized on the support. PtGe catalysts presented strong interactions with probable alloy formation. The catalytic performance of these catalysts is comparable to that reported in the patents.

Keywords: structured catalysts, dip-coating, *n*-decane dehydrogenation reaction, high paraffins.

Kuzmin V.Z., Kayumov I.A., Safarova I.I., Safin D.Kh., Shepelin V.A.

The development of technologies for high-concentrated isobutylene 22

The technology of selection of a polymerization purity isobutylene, what operating at plants in Russia, is based on the synthesis of *tert*-butyl alcohol (TBA) by hydration of isobutylene contained in the feed hydrocarbon fractions, followed by isolation and decomposition of TBA. The isobutylene hydration is carried out in a reactive-extraction reactor in the presence of a sulfate cationite catalyst and countercurrent flow reactants. In the article the way of a process in a flow reactor at a ratio of reactants close to the stoichiometric is proposed to upgrade the existing technology. The dependence of the conversion of isobutylene and by-products (dimers, *sec*-butanol) from the starting feed hydrocarbon and parameters of the process is studied. The isobutane-isobutylene (IIF), and butylene-isobutylene (BIF) fractions are used as feed. It is shown that the conversion of isobutylene fraction less for BIF feed, and the concentration of by-products for more than in case of IIF feed. The scheme of the process of synthesis of TBA with a flow-through reactor and reaction-extraction type is proposed, which allows to increase the capacity of existing production, while reducing power con-

низации технологического процесса синтеза ТБС с использованием реакторов проточного и реакционно-экстракционного типа, позволяющая наращивать мощности существующего производства, при этом снизить энергозатраты процесса в целом за счет получения концентрированного раствора ТБС на выходе из проточного реактора и получать изобутилен чистой не менее 99,99 мас. %.

Ключевые слова: изобутан-изобутиленовая фракция, бутулен-изобутиленовая фракция, *трет*-бутиловый спирт, реакционно-экстракционный реактор, проточный реактор, гидратация, сульфокатионитный катализатор.

sumption of the whole process through a concentrated solution TBA at outlet from the flow reactor and obtain isobutylene purity of at least 99,99 wt. %.

Keywords: isobutane-isobutylene fraction, butylene-isobutylene fraction, *tert*-butyl alcohol, reactive extraction reactor, flow reactor, hydration, sulfokationitny catalyst.

КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л.,
Конорев О.А.

Каталитическое гидродехлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия.

Часть 2. Превращения гексахлорэтана и других полихлорэтанов..... 28

В части 1 статьи было показано, что при каталитическом гидродехлорировании CCl_4 в среде растворов гидроксида натрия основными продуктами кроме формиата натрия являются гексахлорэтан (ГХЭ) и перхлорэтилен. В условиях проведения процесса имеют место взаимные превращения последних. Учитывая, что потребность промышленности в перхлорэтилене значительно превосходит ее потребность в ГХЭ, в части 2 изучены закономерности каталитического гидродехлорирования ГХЭ, а также пентахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и 1,2-дихлорэтана. Катализатор – 1,5 мас. % Pd на сибуните. Установлено, что с уменьшением содержания числа атомов хлора в молекуле полихлорэтана увеличивается доля реакций замещения хлора на водород; реакционная способность продуктов при этом снижается. При достаточном времени контакта конечными продуктами реакции являются этан и этилен. В интервале температур 353–393 К и парциальных давлений водорода 50–810 кПа изучена кинетика реакции каталитического гидродехлорирования ГХЭ. Показано, что единственным продуктом реакции является перхлорэтилен, т.е. превращение ГХЭ идет за счет реакции отщепления двух атомов хлора, а лимитирующей стадией процесса является растворимость продукта в водно-щелочной реакционной массе. Определен вид кинетического уравнения $w = 2,1 \cdot 10^{-6} \exp[-(16200 \pm \pm 400)/RT] C_{\text{ГХЭ}} C_{\text{кат}}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{0,5}$, моль/(л·с). Экспериментально доказана возможность использования метода каталитического гидродехлорирования хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия для переработки хлорорганических отходов, содержащих CCl_4 и полихлорэтаны.

Ключевые слова: четыреххлористый углерод, хлорорганические отходы, гексахлорэтан, перхлорэтилен, пентахлорэтан, тетрахлорэтан, трихлорэтан, дихлорэтан, CTC адсорбция.

CATALYSIS AND ENVIRONMENT PROTECTION

Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N. Zhanaveskin K.L.,
Conorev O.A.

Catalytic hydrodechlorination of chlorohydrocarbons in sodium hydroxide solutions.

Part 2. Transformation of hexachloroethane and other polychloroethane..... 28

In part 1 of the article was shown to hexachloroethane (GHE) and perchlorethylene are the main products except sodium formate in the catalytic hydrodechlorination CCl_4 among sodium hydroxide solutions. The mutual transformation of hexachloroethane (GHE) and perchlorethylene occur during the conduct of the process. Takes into accounts that the need for the commercial industry in perchlorethylene significantly greater than in GHE, so the consistent pattern of the catalytic hydrodechlorination of GHE and pentachloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, 1,1,2-trichloroethane and 1,2-dichloroethane are studied in the paper. The catalyst is 1,5 wt. % Pd on SIBUNIT. It is found that the percentage of substitution reactions of chlorine to hydrogen increases with decreasing the number of chlorine atoms in the molecule of poly chloroethane, reactivity of the product is lowered. Ethane and ethylene are the end products of the reaction with a sufficient contact time. kinetics of catalytic GHE hydrodechlorination Reaction is studied in the temperature range 353–393 K and hydrogen partial pressure 50–810 kPa. It is shown that perchlorethylene is the only product of the reaction, i.e. conversion of GHE is due to the cleavage reaction of two chlorine atoms, and the rate-limiting step of the process is the solubility of the product in aqueous alkaline reaction media. The form of the kinetic equation is defined $w = 2,1 \cdot 10^{-6} \exp[-(16200 \pm \pm 400)/RT] C_{\text{GHE}} C_{\text{кат}}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{0,5}$. The possibility of using of catalytic chlorohydrocarbons hydrodechlorination in the sodium hydroxide solutions for the processing of organochlorine wastes containing CCl_4 and poly chloroethanes is proved experimentally.

Keywords: carbon tetrachloride, organochlorine waste, hexachloroethane, perchlorethylene, pentachloroethane, tetrachloroethane, trichloroethane, dichloroethane, CTC adsorption.

Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф.

Особенности формирования композиций CuMoO_4 /базальтовое волокно для каталитического дожигания сажи..... 33

Показана возможность использования базальтового волокна в качестве носителя медно-молибдатного катализатора окисления сажи. Методами СЭМ и РФА обнаружена неоднородность медно-молибдатного слоя, сформированного на поверхности базальтовых волокон. Нанесение на волокно полимерно-солевого геля с исходным эквимольным соотношением Cu и Mo сопровождается выщелачиванием железа из структуры базальта, что при последующем пиролизе способствует закреплению медно-молибдатного слоя на носителе и приводит к формированию фаз $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, которые в процессе каталитического горения сажи разлагаются с образованием CuMoO_4 и оксидов CuO и Fe_2O_3 . Композиции 5% CuMoO_4 /базальтовое волокно после использования в двух циклах каталитического процесса обеспечивают стабильные параметры сгорания сажи, сопоставимые с активностью массивного образца CuMoO_4 ($t_{\text{max}} = 403$ °C, $\eta(\text{CO}_2) = 97,8$ %). Результаты исследования полезны при разработке способов формирования композиционных каталитических покрытий конструкций сажевых фильтров.

Ключевые слова: оксидные композиции, базальтовое волокно, молибдат меди, окисление сажи.

Makarevich K.S., Kirichenko E.A., Lebuхова N.V., Karpovich N.F.

Features of the formation of the composition CuMoO_4 /basalt fiber for catalytic afterburning of soot..... 33

The use of basalt fiber as a support for copper-molybdate catalyst for the oxidation of soot is shown in details. The heterogeneity of copper molybdate layer formed on the surface of basalt fibers is detected by SEM and XRD. The polymer-salt gel with an original equimolar ratio of Cu and Mo on the fiber is accompanied by leaching of iron from the basalt structure that perpetuates copper molybdate layer on the support during the subsequent pyrolysis and leads to the formation of phases $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ and $\text{FeO}-\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, which in the process of catalytic combustion of soot decompose to CuMoO_4 and oxides of CuO and Fe_2O_3 . Composition of 5% CuMoO_4 /basalt fiber after using in two cycles of the catalytic process provides the stable parameters of soot combustion, comparable to the activity of a bulk sample CuMoO_4 ($t_{\text{max}} = 403$ °C, $\eta(\text{CO}_2) = 97,8$ %). Results of the study are useful for the development of methods for forming composite structures of catalytic coatings particulate filters.

Keywords: oxide compositions, basalt fiber, copper molybdate, oxidation of soot.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Назаров М.В., Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А., Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М., Назмиева И.Ф.

Опытно-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования ацетилена..... 39

Проведены опытно-промышленные испытания промотированного алюмопалладиевого катализатора СГА-2М в процессе селективного гидрирования ацетилена на промышленной этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) в системе из двух последовательно расположенных адиабатических реакторов проточного типа. Определены оптимальные условия проведения процесса, при которых конверсия ацетилена достигает 100 % с селективностью по этилену 68,2 %: давление в системе – 21 атм, объемная скорость подачи углеводородного сырья – 1500 ч^{-1} , концентрация монооксида углерода – 7 ppm, мольное соотношение $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_2$ на первой и второй стадиях гидрирования составляет 1,0 : 1,0 и 1,4 : 1,0, температура сырья на входе в первый и второй реакторы – 40 и 55 °C соответственно. Оценен межрегенерационный период работы катализатора СГА-2М при оптимальных условиях: 12 мес. Катализатор СГА-2М может быть рекомендован для очистки ЭЭФ, содержащей до 2 об.% ацетилена.

Ключевые слова: алюмопалладиевый катализатор, селективное гидрирование ацетилена.

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Nazarov M.V., Laskin A.I., Ilyasov I.R., Lamberov A.A., Bikmurzin A.Sh., Shatilov V.M., Nazmieva I.F.

The pilot testing of the catalyst for selective hydrogenation of acetylene 39

The pilot testing of the promoted alumino-palladium catalyst SGA-2M in the selective hydrogenation of acetylene on an industrial ethane-ethylene fraction (EEF) as feed in the system of two consecutive adiabatic flow reactor was performed. The process optimum conditions are identified at which acetylene conversion is 100 % with a selectivity of ethylene 68,2 %: the pressure in the system – 21 atm, space velocity of hydrocarbons – 1500 h^{-1} , the concentration of carbon monoxide – 7 ppm, the molar ratio of $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_2$ on the first and second stages of the hydrogenation is 1,0 : 1,0 and 1,4 : 1,0, temperature of feed at the entrance to the first and second reactors – 40 and 55 °C respectively. The service cycle of the catalyst SGA-2M under optimal conditions is estimated as 12 months. Catalyst SGA-2M can be recommended for treatment EEF, containing up to 2 %vol. of acetylene.

Keywords: alumino-palladium catalyst, the selective hydrogenation of acetylene.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Аркатова Л.А.

Конверсия метана на катализаторах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза..... 45

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием порошков NiO, ZrO₂, MgO, Al, Ni и др. приготовлены блочные металлокерамические катализаторы для селективного окисления метана. Проведены каталитические испытания блочных образцов в проточном реакторе на смеси метан (29,6 об.%) – воздух при 800 °С. Показано, что по выходу синтез-газа (суммарная концентрация CO + H₂) СВС-катализаторы достигают уровня платиновых и платино-родиевых, а в случае состава Ni_{52,9}ZrO_{2,9,5} превосходят их. С использованием последнего в качестве катализатора разработан опытный автотермический генератор синтез-газа производительностью 30 м³/ч. Процесс получения синтез-газа путем углекислотной конверсии метана осуществлен на порошковых СВС-катализаторах Ni₃Al, модифицированных Pt. Проведены испытания образцов в проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора объемом 1 см³, размером зерен 600–1000 мкм, при температурах 600–900 °С, объемной скорости потока (CH₄ : CO₂ : He = 20 : 20 : 60 об.%) 100 см³/мин. Показана высокая активность и стабильность разработанных катализаторов конверсии природного газа в синтез-газ в условиях высокотемпературной окислительно-восстановительной среды. Выполненная работа является первой стадией на пути получения диметилового эфира, который может стать реальным конкурентом дизельному топливу.

Ключевые слова: селективное окисление метана, углекислотная конверсия метана, синтез-газ, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, катализаторы.

БИОКАТАЛИЗ

Хромова С.А., Смирнов А.А., Селищева С.А., Кукушкин Р.Г., Дундич В.О., Трусов Л.И., Яковлев В.А.

Магнийсодержащие катализаторы для декарбоксилирования бионефти..... 52

В настоящее время одним из перспективных методов переработки возобновляемого сырья является пиролиз, позволяющий получать жидкие органические продукты (бионефть) из биомассы. Для получения из бионефти продуктов топливного назначения необходимо ее предварительное облагораживание. Целесообразно проводить этот процесс в две стадии, первая из которых, декарбоксилирование, позволяет снизить агрессивность (кислотность) сырья и потребление водорода на второй стадии. Для декарбоксилирования обычно используют катализаторы на основе благородных металлов. Есть также примеры применения более дешевых катализа-

DOMESTIC CATALYSTS

Maksimov Y.M., Kirdyashkin A.I., Arkatova L.A.

Conversion of methane on catalysts, obtained by self-propagating high-temperature synthesis 45

The block-metal catalysts for the selective oxidation of methane were prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) using powder NiO, ZrO₂, MgO, Al, Ni, and others. Catalytic tests of block samples were conducted in a flow reactor in a mixture of methane (29,6 %vol.) and air at 800 °C. It is shown that SHS catalysts reach the level of platinum and platinum-rhodium catalysts in yield of a synthesis-gas (the total concentration of CO + H₂), and in the case of Ni_{52,9}ZrO_{2,9,5} composition the catalyst samples exceed platinum and platinum-rhodium catalysts. The experimental autothermal synthesis-gas generator with capacity of 30 m³/h is designed using a catalyst composition Ni_{52,9}ZrO_{2,9,5}. The process of synthesis-gas production by the carbon dioxide reforming of methane was carried out on powder of SHS catalysts Ni₃Al, modified by Pt. The samples testing behavior were studied in a flow reactor with a fixed catalyst bed volume is 1 cm³, 600–1000 micron grain size at temperatures of 600–900 °C, flow rate (CH₄ : CO₂ : He = 20 : 20 : 60 %vol.) 100 cm³/min. A high activity and stability of the developed catalysts in the conversion of natural gas to synthesis-gas are shown in a high-temperature oxidation-reduction environment. That work is the first step on the way of producing dimethyl ether, which can be a real competitor to diesel.

Keywords: selective oxidation of methane, carbon dioxide conversion of methane, synthesis gas, self-propagating high-temperature synthesis.

BIOCATALYSIS

Khromova S.A., Smirnov A.A., Selishcheva S.A., Kukushkin R.G., Dundich V.O., Trusov L.I., Yakovlev V.A.

Magnesium-containing catalysts for the decarboxylation of bio-oil 52

Today one of the most promising methods for processing of renewable raw feed is pyrolysis, which allow to obtain a liquid organic products (bio-oil) from biomass. To produce a biodiesel fuel the preliminary elevation of biomass is necessary. It is advisable to carry out the process in two stages, the first of which, decarboxylation reduces aggressiveness (acidity) of the feed and the consumption of hydrogen in the second stage. A catalysts based on a noble metals usually are used for decarboxylation. There are also examples of the use of cheaper catalysts based on alkaline earth metals oxides but their lack of stability is a significant problem. We have investigated the activity of catalysts based

торов на основе оксидов щелочноземельных металлов, однако их недостаточная стабильность является существенной проблемой. В настоящей работе исследованы активность катализаторов на основе MgO в реакции декарбоксиирования модельного соединения бионефти – пентановой кислоты, а также влияние модифицирующих добавок на стабильность магнийсодержащих катализаторов. Процесс проводили в инертной атмосфере при температуре 350 °C и давлении 0,50 МПа. Показано, что при увеличении температуры прокаливания MgO до 1200 °C, а также при введении стабилизирующих добавок (Al₂O₃, SiO₂ и ZrO₂) дезактивация происходит главным образом за счет образования карбонатов, а не растворимых солей магния, в связи с чем такие катализаторы более перспективны с точки зрения возможности регенерации.

Ключевые слова: декарбоксиирование, бионефть, пентановая кислота, магнийсодержащие катализаторы, основные оксиды, стабильность, дезактивация.

Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Чан.Т.Т. Хьонг
Особенности ферментативного гидролиза касторового масла 61

Гидролизом касторового масла получают рицинолеву кислоту, которая используется в медицине, ветеринарии и является сырьем для органического синтеза разнообразных ценных продуктов. Перспективным способом получения рицинолевой кислоты является ферментативный гидролиз касторового масла, позволяющий проводить процесс гидролиза в мягких условиях: в интервале температур 35–45 °C и без повышенного давления. В статье показана возможность ферментативного гидролиза касторового масла липазой из *Candida rugosa* в системах «масло – вода» без эмульгатора. Предложен способ гидролиза в отсутствие эмульгаторов, упрощающий процесс выделения целевого продукта (смеси свободных жирных кислот с преобладанием рицинолевой кислоты) и соответственно технологию процесса. Применяемый катализатор обеспечивает экологическую безопасность процесса. В результате экспериментального подбора условий гидролиза достигнут выход жирных кислот 47 %.

Ключевые слова: касторовое масло, рицинолевая кислота, ферментативный гидролиз, липаза из *Candida rugosa*.

Смирнова М.Ю., Кихтянин О.В., Рубанов А.Е., Трусов Л.И., Ечевский Г.В.
Влияние содержания металла на поведение катализатора Pt/SAPO-31 в гидропревращении подсолнечного масла 66

Показана возможность использования катализаторов на основе Pt/SAPO-31 для одностадийного, в отличие от промышленного двухстадийного, превращения растительного масла в компоненты низкосажающего дизельного топлива. Изучено влияние содержания металла (0,5–2 мас.% Pt) в катализаторе на его физико-химические и каталитические свойства.

on MgO in the decarboxylation reaction of biodiesel model compound (pentanoic acid) and the effect of modifying additives on the stability of magnesium-containing catalysts. The process was carried out under an inert atmosphere at a temperature of 350 °C and a pressure of 0,50 MPa. It is shown if to increase the MgO calcination temperature up to 1200 °C and to introduce the stabilizing additives (Al₂O₃, SiO₂ and ZrO₂) than deactivation is mainly due to the formation of carbonates and insoluble salts of magnesium, due to which these catalysts are more promising in terms of the possibility of regeneration.

Keywords: decarboxylation, bio-oil, pentanoic acid, magnesium-containing catalysts, basic oxides, stability and decontamination.

Gamayurova V.S., Zinovieva M.E., Chan.T.T. Huong
Features of enzymatic hydrolysis of castor oil 61

A ricinoleic acid is produced by hydrolysis of a castor oil. A ricinoleic acid is used in medicine, veterinary medicine and as feed for organic synthesis of various valuable products. A promising way to obtain ricinoleic acid is enzymatic hydrolysis of castor oil, allowing to carry out the hydrolysis in mild conditions in the temperature range 35–45 °C, and without high pressure. The possibility of enzymatic hydrolysis of castor oil by lipase from *Candida rugosa* in the system «oil – water» without emulsifier is shown in the article. The method of hydrolysis in the absence of emulsifiers, which simplifies the process of separation of the expected product (a mixture of free fatty acids with a predominance of ricinoleic acid) and therefore process technology are offered. The used catalyst provide the environmental safety of the process. As a result of the pilot selection of hydrolysis conditions the 47 % yield of fatty acids was achieved.

Keywords: castor oil, ricinoleic acid, enzymatic hydrolysis, lipase from *Candida rugosa*.

Smirnova M.Yu., Kihtyanin O.V., Rubanov A.E., Trusov L.I., Echevsky G.V.
Influence of the metal content on the behavior of the catalyst Pt/SAPO-31 in sunflower oil hydro-conversion 66

The possibility of using the catalysts Pt/SAPO-31 for single-step, in contrast to the industrial two-stage, conversion of vegetable oil to components of waxy diesel. The effect of metal content (0,5–2 wt.% Pt) in the catalyst on its physico-chemical and catalytic properties is studied. It was found that the decrease of catalyst activity during the reaction occurs regardless of the

Обнаружено, что в ходе реакции вне зависимости от содержания платины происходит уменьшение активности катализаторов, что проявляется в снижении их изомеризирующей способности и появлении кислородсодержащих соединений в продуктах реакции. Физико-химические свойства катализаторов Pt/SAPO-31 исследованы методами ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, хемосорбции водорода и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что ухудшение каталитических свойств обусловлено отравлением кислотных центров и снижением активной поверхности металлического компонента. Продемонстрированы возможные пути повышения стабильности работы образцов Pt/SAPO-31 в гидропревращении растительного масла.

Ключевые слова: биодизель, биогазойл, гидроконверсия, подсолнечное масло, SAPO-31.

Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Тузиков Ф.В., Яковлев В.А.
Разработка технологии получения пористых углерод-кремнеземных композитов и углеродных материалов из рисовой шелухи, исследование их текстурных и дисперсных характеристик..... 72

Предложен метод утилизации рисовой шелухи (РШ), трудноперерабатываемого отхода производства риса-сырца, заключающийся в карбонизации РШ в реакторе кипящим слоем катализатора. Зольный остаток, образующийся после карбонизации при 465–600 °С представляет собой углерод-кремнеземный нанокompозитный материал (C/SiO₂) с содержанием SiO₂ 58,7–81,8 вес.%, удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 152\text{--}232 \text{ м}^2/\text{г}$. При выщелачивании SiO₂ фтористоводородной кислотой получены пористые углеродные материалы с удельной поверхностью 165–494 м²/г и содержанием SiO₂ менее 1%. Данные материалы исследованы методами МУРР, ПЭМ и рентгеновской дифракции. Впервые получена информация о размерах частиц SiO₂ в углерод-кремнеземных нанокompозитах. Установлено, что повышение температуры карбонизации от 465 до 600 °С приводит к увеличению средних размеров частиц кремнезема от 5,5 до 8,1 нм. Показана перспективность развития методики определения размеров частиц кремнезема в углеродной матрице методом МУРР для целенаправленного дизайна пористых углеродных материалов с заранее заданными свойствами. Метод карбонизации РШ в кипящем слое катализатора является одним из наиболее перспективных в плане переработки РШ в C/SiO₂ нанокompозиты и пористые углеродные материалы с применением подходов темплатного синтеза.

Ключевые слова: МУРР, рисовая шелуха, кипящий слой, углеродные материалы, углерод-минеральные композиты.

content of platinum, this is manifested in a decrease in their ability to isomerize and the emergence of oxygenates in the reaction products. The physico-chemical properties of the catalysts Pt/SAPO-31 are studied by IR-spectroscopy of adsorbed pyridine, hydrogen chemisorption and transmission electron microscopy. It is shown that the deterioration catalytic properties is due to poisoning of acid sites and reduction of the active surface of the metal component. There are demonstration of the ways to improve the stability of the samples Pt/SAPO-31 in hydro conversion of vegetable oil.

Keywords: biodiesel, biogazoyl, hydroconversion, sunflower oil, SAPO-31.

Larichev Yu.V., Yeletsky P.M., Tuzikov F.V., Yakovlev V.A.
Development of technology for production of porous carbon-silica composites and carbon materials from rice husks and study their texture and dispersion characteristics..... 72

Rice hulls (RH) is a paddy rice waste product difficult to recycle. The method of RH carbonation in a fluidized bed reactor with a catalyst developed as a way of RH utilization. The ash formed after carbonization at 465–600 °C is carbon-silica nanocomposite material (C/SiO₂) containing SiO₂ 58,7–81,8 weight.% and specific surface $S_{\text{BET}} = 152\text{--}232 \text{ м}^2/\text{г}$. The porous carbon material with a specific surface area 165–494 м²/g and SiO₂ content less than 1% were received during leaching SiO₂ by hydrofluoric acid. These materials were characterized by SAXS, TEM and X-ray diffraction. Information about the size of SiO₂ particles in the carbon-silica nanocomposites is obtained for the first time. It is found that increases in temperature carbonization from 465 to 600 °C leads to an increase in average size of silica particles from 5,5 to 8,1 nm. It is shown the promise for the development of methods for determining the size of the silica particles in a carbon matrix by SAXS for targeted design of porous carbon materials with predetermined properties. The RH carbonation method in a fluidized bed of catalyst is one of the most promising in terms of processing in RH C/SiO₂ nanocomposites and porous carbon materials using approaches template synthesis.

Keywords: SAXS, rice husks, fluidized bed, carbon materials, carbon-mineral composites.