

П
К29

ISSN 1816-0387

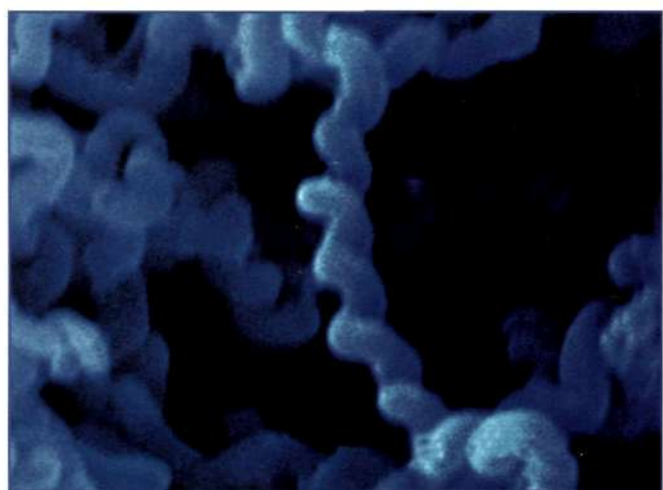
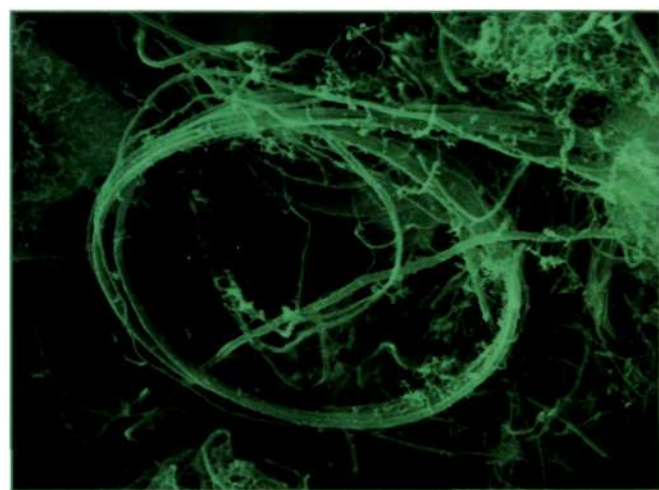
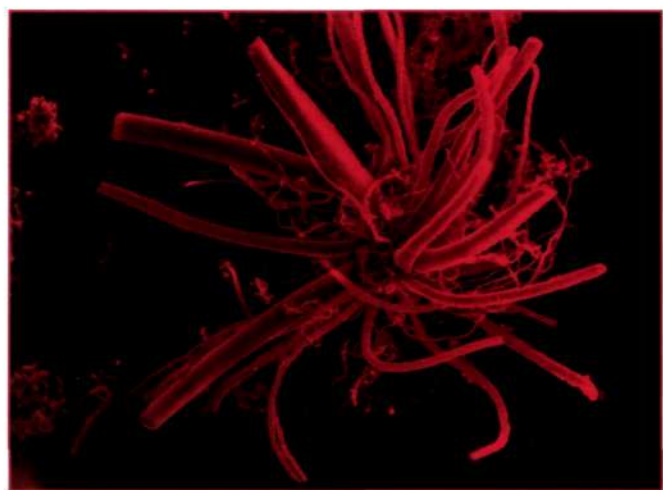
КАТАЛИЗ



В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

3/2013



ИНСТИТУТУ КАТАЛИЗА СО РАН – 55 ЛЕТ

Институту катализа СО РАН – 55 лет	8	55 year anniversary of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS	8
Поздравляем Валентина Николаевича Пармона – главного редактора журнала «Катализ в промышленности»!	10	Congratulations Valentin Parmon – Editor-in-Chief of «Catalysis in Industry» magazine!	10

КАТАЛИЗ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Буянов Р.А., Пармон В.Н.

О полифункциональных монокристаллических структурах как о нанороботах, управляющих нанотехнологиями

11

Исходя из представлений о наноразмерном мире и особенностях методологии его познания, дисперсная частица никеля рассмотрена в роли полифункциональной наноразмерной структуры, обладающей способностью управлять нанотехнологиями. В качестве примеров таких нанотехнологий рассмотрены: синтез углеродных наноразмерных продуктов (нитей, волокон и др.) через каталитическое разложение углеводородов по механизму карбидного цикла, процессы гидрирования ароматических соединений, высокоселективного гидрирования ацетилен в этилен и бутадиена в бутилен.

Ключевые слова: полифункциональная наноразмерная структура, нанотехнологии, углеродные наноразмерные продукты.

КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Казakov М.О., Лавренов А.В., Дуплякин В.К.

Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$. Превращения модельного и реального сырья

15

Изучено превращение бензолсодержащих бензиновых фракций на бифункциональной каталитической системе $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ с различным химическим составом носителя. По результатам гидроизомеризации модельной смеси гептан – бензол показано, что оптимальными каталитическими свойствами обладает система, носитель которой содержит 67,8 мас.% оксида алюминия. Для бензолсодержащей фракции н.к.–85 °С (23,7 мас.% бензола) промышленного происхождения установлено, что данный катализатор дает возможность полного удаления аренов из бензолсодержащей фракции при повышении ее октанового числа на 2,2–3,3 пункта по исследовательскому методу с сохранением высокого выхода жидких продуктов – на уровне 98,7 мас.% и более.

Ключевые слова: сульфатированный диоксид циркония, гидроизомеризация, снижение содержания бензола.

CATALYSIS AND NANOTECHNOLOGY

Buyanov R.A., Parmon V.N.

About multifunctional single-crystal structures as nanorobots that govern nanotechnology

11

Based on the understanding of the nanoscale world and features of the methodology of his knowledge, the dispersed particle of nickel was considered as multifunctional nanoscale structure with the ability to manage nanotechnology. As examples of such nanotechnology it was considered: the synthesis of carbon nanoproducts (fibers, filaments, etc.) through the catalytic decomposition of hydrocarbons by the mechanism carbide cycle, processes for hydrogenation of aromatic compounds, a highly selective hydrogenation of acetylene to ethylene, butadiene to butylene.

Keywords: multifunctional nanoscale structure, nanotechnology, nano-carbon products.

CATALYSIS IN PETROLEUM REFINING INDUSTRY

Kazakov M.O., Lavrenov A.V. Duplyakin V.K.

Hydroisomerization of benzene containing gasoline fractions on catalyst $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$. Transformation of the model and real feed

15

Conversion of benzene containing naphtha on bifunctional catalytic system $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ with different chemical compositions of support is studied. Results of hydroisomerization of model heptane-benzene mixture showed that the optimum catalytic properties possessed by the system, wherein the support comprises 67,8 wt.% alumina. For benzene containing fraction IBP–85 °C (23,7 wt.% benzene) of industrial origin it is found that the catalyst allows the complete removal of the arenes from benzene containing fraction at increasing its octane number up on 2,2–3,3 points by the research method while maintaining a high yield of liquid products (98,7 wt.% or more).

Keywords: sulfated zirconia, hydroisomerization, benzene reduction.

Зырянова М.М., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Амосов Ю.И., Снытников П.В., Кириллов В.А., Собынин В.А.

Каталитическая конверсия углеводородного сырья в топливо для энергоустановок22

Рассмотрена возможность реализации принципа «мультиопливности» – получения водородсодержащего газа из различных видов углеводородного сырья на одном катализаторе в близких реакционных условиях. Исследования проведены на примере реакции паровой конверсии двух типов углеводородных смесей: дизельного топлива, отвечающего нормам ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2004), и смеси метана и пропана, моделирующей состав попутных нефтяных газов. Выбор данных видов углеводородного сырья обусловлен их повсеместным применением в качестве топлива в энергоустановках различного типа. Эксперименты проводили в проточной каталитической установке в области температур 250–480 °С (для смеси метан – пропан) и 500–600 °С (для дизельного топлива) при давлениях 1–15 атм на никельсодержащем катализаторе НИАП-18. Показано, что данный катализатор способен обеспечить конверсию разных видов углеводородного сырья в синтез-газ и метан-водородные смеси, которые могут быть использованы в качестве топлива в энергоустановках на основе высокотемпературных топливных элементов, в искровых, дизельных и газодизельных двигателях внутреннего сгорания.

Ключевые слова: паровая конверсия углеводородов, топливный процессор, каталитический реформер, никельсодержащие катализаторы.

Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Кардашев С.В., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Сергиенко С.А., Брусова Г.П., Лунин В.В.

О возможности сверхкритической флюидной регенерации промышленного катализатора риформинга Pt-Re/ γ -Al₂O₃ в смесях O₃/CO₂27

Работа продолжает цикл исследований, направленных на разработку новых подходов к регенерации закоксованных биметаллических гетерогенных систем. Проведено сравнение активности в риформинге *n*-гептана трех образцов промышленного катализатора риформинга Ru-125 (Pt-Re/ γ -Al₂O₃): свежего (А), выгруженного из промышленного реактора (Б) и образца Б после его обработки озоном в сверхкритическом диоксиде углерода (В). Установлено, что образец Б существенно дезактивирован: конверсия *n*-гептана и выход продуктов риформинга в основном существенно ниже, чем на свежем катализаторе. После обработки его в O₃/СК-CO₂ значение конверсии *n*-гептана не только восстановилось до уровня свежего образца (А), но и превысило его в 1,2 раза. Качественный состав продуктов на образцах (А), (Б), (В) практически одинаков, однако есть изменения в количественном соотношении отдельных продуктов. Сделан вывод, что регенерация с использованием озона перспективна для дальнейшей разработки и масштабирования.

Ключевые слова: катализаторы риформинга углеводородов, сверхкритический диоксид углерода, озон.

Zyryanova M.M., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Amosov Y.I., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A.

Catalytic conversion of hydrocarbons into fuel for power plants22

The possibility of implementing the principle of «multi-fuel» – to produce hydrogen gas from various types of hydrocarbons on the same catalyst in the similar reaction conditions is considered. The studies are conducted on the example of steam reforming reaction of two types hydrocarbon mixtures: diesel fuel that meets Russian standards GOST P 52368–2005 (EH 590:2004), and a mixture of methane and propane, which simulates the composition of associated gas. The selection of these types of hydrocarbons due to their widespread use as fuel in power plants of different type. The experiments were performed in flowing catalyst installed in the temperature range 250–480 °C (for the methane-propane) and 500–600 °C (diesel fuel) at pressures of 1–15 atm on nickel catalyst NIAP-18. It is shown that the catalyst is capable to provide the conversion of different types of hydrocarbon to the synthesis gas and methane-hydrogen mixture, which can be used as fuel in power plants based on high temperature fuel cell, in the spark, diesel and gas diesel internal combustion engines.

Keywords: steam reforming hydrocarbon fuel processor reformer catalyst, nickel catalysts.

Gaydamaka S.N., Timofeev V.V., Lemenovsky D.A., Kardashev S.V., Parenago O.O., Bagratashvili V.N., Sergienko S.A., Brusova G.P., Lunin V.V.

About the possibility of supercritical fluid regeneration of industrial reforming catalyst Pt-Re/ γ -Al₂O₃ in mixtures of O₃/CO₂27

The paper continues a series of studies aimed at developing a new approaches to the regeneration of coked bimetallic heterogeneous systems. The comparison of activity of the three samples of industrial *n*-heptane reforming catalyst Ru-125 (Pt-Re/ γ -Al₂O₃) was held: fresh (A), discharged from an industrial reactor (B) and the sample B after the ozone treatment in supercritical carbon dioxide (C). It was found that the sample (B) substantially deactivated: conversion of *n*-heptane and the reforming product yield significantly lower than on the fresh catalyst. After the sample (B) was treated in O₃/SK-CO₂ the conversion value of *n*-heptane is not only return to the level of fresh sample (A), but it exceeds in 1,2 times. The qualitative composition of the products on the samples (A), (B), (C) is practically the same but there is change in the ratio of individual products. It is concluded that the regeneration of using ozone is promising for further development and scaling.

Keywords: hydrocarbon reforming catalysts, supercritical carbon dioxide, ozone.

Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Алхимов С.А., Михайлов М.Н.
Одномерная гетерогенная модель реактора синтеза Фишера–Тропша с неподвижным слоем катализатора в приближении изотермических гранул34

Разработана одномерная гетерогенная модель реактора синтеза Фишера–Тропша (ФТ) с фиксированным слоем катализатора в приближении изотермических гранул. Проведено моделирование процесса ФТ для лабораторного реактора. Рассмотрено влияние линейной скорости газового потока и внутреннего диаметра реакторов на тепловую устойчивость процесса. Показано, что размер реактора лимитируется возможностью возникновения «тепловой взрыва» в лобовом слое катализатора. Увеличение линейной скорости газового потока увеличивает теплоотдачу и тем самым уменьшает перегрев слоя катализатора. Показано, что процесс получения твердых углеводородов возможно проводить в реакторах диаметром не более 18 мм. Максимальный перепад температуры при длине реактора 3, 4 и 6 м согласно расчетам равен 4,7, 4,2 и 3,6 °С соответственно. Степень конверсии СО при этом составляет 35,0, 34,4 и 33,9 %, соответственно. Получение жидких углеводородов в высокопроизводительном реакторе требует уменьшения внутреннего диаметра реактора до 12 мм. Максимальный перепад температуры при длине 3, 4 и 6 м составляет 9,6, 8,7 и 7,6 °С, а степень конверсии СО – 78,0, 77,4 и 76,7 % соответственно. Разработанная математическая модель позволяет оценивать параметры проектируемых реакторов и условий проведения синтеза ФТ, направленного на получение жидких или твердых углеводородов.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, одномерная математическая модель, реактор с неподвижным слоем катализатора, синтетические углеводороды, температурный профиль.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

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

Опытно-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования метилацетилена и пропadiens42

Проведены испытания катализатора КГС-3 в реакции селективного гидрирования метилацетилена и пропadiens, содержащихся в промышленной пиролизной пропан-пропиленовой фракции, на пилотной установке в двух последовательно расположенных адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Определены оптимальные технологические условия гидрирования, обеспечивающие остаточное содержание ацетиленовых и диеновых примесей не более 5 ppm: давление в системе – 18 атм, объемная скорость подачи углеводородного сырья – 2100 ч^{-1} , мольное соотношение водорода и суммы метилацетилена и пропadiens в 1-м и 2-м реакторах соответственно 1,1 : 1,0 и 1,6 : 1,0, а температура – 50 и 55 °С. При этих условиях катализатор КГС-3 обеспечивает суммарную 100 %-ную конверсию метилацети-

Mamonov N.A., Kustov L.M., Alkhimov S.A., Mikhailov M.N.
Dimensional heterogeneous model of a Fischer–Tropsch synthesis reactor with a fixed catalyst bed in approximation of isothermal granules34

Dimensional heterogeneous model of a Fischer–Tropsch (FT) reactor synthesis with a fixed catalyst bed in approximation of isothermal pellets is developed. The simulation of the FT process for laboratory reactor is conducted. Effect of the linear velocity of the gas stream and the inner diameter reactors on the thermal stability of the process is considered. It is shown that the size of the reactor is limited by the possibility of a «thermal explosion» in a frontal layer of the catalyst. The increasing of linear gas velocity increases the heat transfer and thus reduces overheating of the catalyst bed. It is shown that the process of preparing solid hydrocarbons may be carried out in a reactor of diameter not exceeding 18 mm. The maximum temperature variation in the length of the reactor 3, 4 and 6 m is 4,7, 4,2 and 3,6 °C respectively according to calculation. The conversion of CO in this case is 35,0, 34,4 and 33,9 %, respectively. Production of liquid hydrocarbons in high performance reactor requires to reduce the reactor internal diameter down to 12 mm. The maximum temperature variation in the length of the 3, 4 and 6 m is 9,6, 8,7 and 7,6 °C, and the CO conversion – 78,0, 77,4 and 76,7 % respectively. Developed mathematical model allows to estimate the parameters of the designed reactors and conditions of the FT synthesis, aimed to obtaining of solid or liquid hydrocarbons.

Keywords: Synthesis of the Fischer–Tropsch-dimensional model, a reactor with a fixed catalyst bed, synthetic hydrocarbons, the temperature profile.

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

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

Pilot tests of catalysts for selective hydrogenation of methylacetylene and propadiene42

The testing of KGS-3 catalyst is made in the reaction of selective hydrogenation of methylacetylene and propadiene from an industrial pyrolysis propane-propylene fraction into a pilot plant in two successive adiabatic flow reactors with a fixed catalyst bed. There is a definition of the optimal process conditions of hydrogenation, providing residual acetylene and diene impurities not more than 5 ppm: pressure in the system – 18 atm, the volume flow rate of hydrocarbons – 2100 h^{-1} , the molar ratio of hydrogen to the amount of methyl acetylene and propadiene in the 1st and 2nd reactor respectively 1,1 : 1,0 and 1,6 : 1,0, and temperature – 50 and 55 °C. Under these conditions, the KGS-3 catalyst provides total 100 % conversion of the methyl acetylene and propadiene with propylene selectivity 76,7 %. Expected service cycle of the catalyst is

лена и пропADIена с селективностью по пропилену 76,7 %. Ожидаемый межрегенерационный период работы данного катализатора – около 14 мес. Катализатор может использоваться для очистки углеводородных фракций, содержащих до 5 мас.% ацетиленовых и диеновых примесей.

Ключевые слова: алюмопалладиевый катализатор, селективное гидрирование метилацетилена и пропADIена.

Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Гынгазова М.С., Полубоярцев Д.С., [Кравцов А.В.]

Динамика свойств Pt-катализаторов риформинга в процессе промышленной эксплуатации48

С целью повышения эффективности эксплуатации катализаторов риформинга бензинов с помощью дериватографии проведен анализ структуры отложений кокса на поверхности платиновых катализаторов из реакторов нескольких промышленных установок, в том числе с различной технологией процесса (со стационарным слоем и с непрерывной регенерацией катализатора). Установлено, что коксогенные структуры, дезактивирующие катализатор, образуются при отклонении ($\approx 6\%$) текущей активности катализатора от оптимальной – такой, при которой соблюдается равенство скоростей образования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Непрерывный мониторинг промышленной установки с использованием разработанных ранее физико-химических моделей позволяет контролировать и регулировать технологические условия процесса, уменьшить содержание кокса на катализаторе на 1–3 мас.% и тем самым продлить срок службы катализатора на 20–30 %.

Ключевые слова: риформинг, катализатор, аморфный кокс, графитизированный кокс, дифференциально-термический анализ, математическое моделирование, компьютерные моделирующие системы.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В.

Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где M – редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода 54

Синтезированы твердые растворы $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где M – редкоземельный металл (РЗМ). Методами РФА, КРС, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота исследованы структурные и текстурные характеристики полученных соединений. Показано, что введение 10 мол.% РЗМ в состав твердого раствора $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ позволяет сохранить кубическую флюоритовую структуру. При этом параметр решетки твердых растворов уменьшается с увеличением атомного номера РЗМ. По данным КР, синтезированные образцы являются нанодисперсными: размер кристаллитов диоксида церия составляет 13,3 нм, $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ – 11,2 нм, $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ – около 8 нм. Согласно

about 14 months. The catalyst may be used for the purification of hydrocarbon fractions containing up to 5 wt.% diene and acetylenic impurities.

Keywords: aluminum-palladium catalyst, selective hydrogenation of methylacetylene and propadiene.

Sharova E.S., Faleev S.A., Ivanchina E.D., Gingazova M.S., Poluboyartsev D.S., [Kravtsov A.V.]

Dynamics of properties of Pt-reforming catalysts in industrial operation48

The catalysts of industrial gasoline reforming reactors with different process technology (fixed bed and continuous catalyst regeneration) were investigated. The structure of coke on the surface of platinum reforming catalysts was analyzed using derivatography to improve industrial performance of these catalysts. It is found that coke-gene structures, which deactivates the catalyst, are formed by the current deviation from the optimum activity of the catalyst is approximately equal 6 %, when the equality rates of formation and hydrogenation of intermediates seal is achieved. The continuous monitoring of industrial units with using of previously developed chemical-physical models allows to control and regulate the process conditions, to reduce the quantity of coke on the catalyst on 1–3 wt.% and thereby to prolong the life of the catalyst on 20–30 %.

Keywords: reforming catalyst, amorphous coke, graphitized coke, differential thermal analysis, mathematical modeling, computer simulation systems.

DOMESTIC CATALYSTS

Malutin A.V., Liberman E. Yu., Mikhailichenko A.I., Avetisov I.Kh. Koshkin A.G., Kon'kova T.V.

The catalytic activity of the nanosized solid solutions $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, wherein M – rare-earth metal in the oxidation reaction of carbon monoxide54

The solid solutions $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, where M is a rare earth metal (REM) are synthesized. The structural and textural characteristics of prepared compositions were studied by XRD, Raman spectroscopy, TEM and low-temperature nitrogen adsorption. It is shown that the introduction of 10 mol.% REM in the solid solution $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ allows to save the cubic fluorite structure. In this case the parameter of lattice of solid solution decreases with increasing the atomic number of REM. The synthesized samples are nanosized: the ceria crystallite size is 13,3 nm, $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ – 11,2 nm, $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$ – about 8 nm. According to TEM, the average particle size is 15 nm. The incor-

ПЗМ, средний размер частиц составляет 15 нм. Установлено, что введение РЗМ приводит к увеличению удельной поверхности и пористости, что обусловлено формированием более дефектных структур. Определена каталитическая активность синтезированных твердых растворов в реакции окисления СО в проточном реакторе при условиях: давление 0,1 МПа, температура 20–500 °С, объемная скорость 1800 ч⁻¹, состав газовой смеси (об.%): СО – 3,6; О₂ – 8,0; N₂ – баланс. Наиболее активными оказались образцы с легкими РЗМ (празеодим, самарий, неодим), обладающие повышенной кислородной емкостью (OSC). Новые катализаторы представляют интерес для процессов очистки газовых выбросов автотранспорта.

Ключевые слова: диоксид церия, твердые растворы, редкоземельные металлы, окисление монооксида углерода.

БИОКАТАЛИЗ

Будаева В.В., Макарова Е.И., Скиба Е.А., Сакович Г.В.

Ферментативный гидролиз продуктов гидротермобарической обработки мискантуса и плодовых оболочек овса 60

Целью данной работы являлось исследование ферментативного гидролиза волокнистых продуктов, полученных гидротермобарической обработкой со взрывом двух видов сырья: мискантуса и плодовых оболочек овса – в реакторе высокого давления. В качестве катализатора была применена мультиэнзимная композиция из ферментных препаратов «Брюзайм ВГХ», «ЦеллоЛюкс-А», «Рапидаза ЦР». Установлено, что волокнистые продукты из плодовых оболочек овса характеризуются более высокой реакционной способностью к ферментации в сравнении с мискантусом: гидролиз продукта обработки плодовых оболочек овса в реакторе высокого давления приводит к максимальному выходу редуцирующих веществ – 68 % (от массы субстрата) или 95 % (от массы гидролизуемых компонентов) с обеспечением преимущественно глюкозного гидролизата. В случае продукта мискантуса, полученного в тех же условиях, выход редуцирующих веществ составляет 44 % (от массы субстрата) или 56 % (от массы гидролизуемых компонентов). С повышением давления при гидротермобарической обработке мискантуса массовая доля гемицеллюлоз в продуктах обработки уменьшается до 0,4 %, реакционная способность к ферментации продуктов обработки снижается: выход редуцирующих веществ составляет 37 % (от массы субстрата) или 55 % (от массы гидролизуемых компонентов).

Ключевые слова: ферментативный гидролиз, гидротермобарическая обработка, мискантус, плодовые оболочки овса, волокнистые продукты, «Брюзайм ВГХ», «ЦеллоЛюкс-А», «Рапидаза ЦР», редуцирующие вещества, глюкоза, ксилоза.

Заварухин С.Г., Иванова А.С., Кукушкин Р.Г., Лебедев М.Ю., Симонов А.Н., Шерстюк О.В., Яковлев В.А., Трусов Л.И.

Кинетика перэтерификации рапсового масла на гетерогенном барий-алюмооксидном катализаторе с учетом давления метанола 67

poration of REM increases the specific surface area and porosity due to the formation of more defective structure. There is determination of the catalytic activity of the synthesized solid solutions in CO oxidation in a flow reactor under the conditions: pressure 0,1 MPa, temperature of 20–500 °C, space velocity of 1800 h⁻¹ gas mixture (vol.%): CO – 3,6; O₂ – 8,0; N₂ – balance. The samples with light REM (praseodymium, samarium, neodymium) were the most active, they have a high oxygen storage capacity (OSC). That new catalysts have an interest for the purification processes from gas emissions of motor vehicles.

Keywords: ceria, solid solution, rare earth metals, oxidation of carbon monoxide.

BIOCATALYSIS

Budaeva V.V., Makarova E.I., Skiba, E.A., Sakovitch G.V.

Enzymatic hydrolysis of products of hydro thermobaric processing of miscanthus and oat hull fibre 60

The aim of this work is to study the enzymatic hydrolysis of the fibrous products derived by hydro-thermobaric treatment with the explosion of two kind of feed (miscanthus and oat hull fibre) in the high-pressure reactor. Multi-enzyme composition of the enzyme preparations «Bryuzaym BGX», «CelloLux-A», «Rapidaza CR» were used as a catalyst. It is found that the products of the fruit fiber membranes oats have a higher reactivity to the fermentation compared with miscanthus: the hydrolysis of oat hull fibre processing product in a high pressure reactor leads to a maximum yield of reducing substances – 68 % (by weight of the substrate) or 95 % (by weight of hydrolysable components), with the advantage glucose hydrolyzate. In the case of miscanthus processing product obtained under the same conditions, the yield of reducing substances was 44 % (by weight of the substrate) or 56 % (by weight of the hydrolyzable components.) With increasing the pressure at hydro-thermobaric treatment of miscanthus the mass fraction of hemicellulose in processing products is reduced to 0,4 %, the reactivity to fermentation of processing products is reduced: the output of reducing substances is 37 % (by weight of the substrate) or 55 % (by weight of hydrolyzed components).

Keywords: enzymatic hydrolysis, hydro-thermobaric treatment, miscanthus, oat hull fibre, fiber products, «Bryuzaym BGX», «CelloLux-A», «CR Rapidaza», reducing agents, glucose, xylose.

Zavarukhin S.G., Ivanova A.S., Kukushkin R.G., Lebedev M.Yu., Simonov A.N., Sherstuk O.V., Yakovlev V.A., Trusov L.I.

Kinetics of transesterification of rape oil on heterogeneous barium-alumina catalyst with methanol pressure 67

Использование гетерогенных катализаторов для получения биодизеля из липидов растительного происхождения путем переэтерификации спиртами имеет ряд преимуществ по сравнению с гомогенными катализаторами. Для создания промышленных технологий данного процесса актуальной задачей является исследование кинетики процесса. Целью настоящей работы являлось исследование кинетики переэтерификации рапсового масла на гетерогенном катализаторе в условиях газообразного метанола с учетом его парциального давления, что ранее не исследовалось. Эксперименты проведены в проточном реакторе со стационарным слоем барий-алюмооксидного катализатора при температуре 200 °С и давлении метанола 0,1–2,5 МПа. Данные обработаны на основе упрощенной кинетической модели с одной необратимой реакцией второго порядка (первого порядка по маслу и первого порядка по метанолу). Проведены ресурсные испытания катализатора, прокаленного при 700 °С.

Ключевые слова: биодизель, рапсовое масло, переэтерификация, гетерогенный катализатор, давление метанола, кинетика.

Филинская Т.Г., Черваков О.В., Герасименко К.О., Танько Ж.Ю.

Применение новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов при переработке отходов жироперерабатывающих производств75

Предложен способ предварительной подготовки низкокачественного жиросодержащего сырья для получения эфиров жирных кислот (ЭЖК), заключающийся в проведении метанолиза свободных жирных кислот, содержащихся в курином жире. В качестве катализаторов использованы новые гетерогенные сульфокислотные полимерные материалы, синтезированные с использованием в качестве наполнителя наноразмерного SiO₂ (СКМ-К, СКМ-Ф-30 и СКМ-Ф-60) и лигнина (СКМ-Ф-30(Л) и СКМ-Ф-60(Л)). Проведено сравнение эффективности новых катализаторов с промышленными ионообменными смолами марок КСМ-2 и КУ-2-8 в метанолизе различного жиросодержащего сырья. Показано, что наибольший выход ЭЖК (96–97 %) достигается при использовании катализаторов СКМ-К, СКМ-Ф-30 и СКМ-Ф-30(Л), что обусловлено, видимо, их более развитой поверхностью. Определены эффективные условия проведения метанолиза: мольное соотношение куриный жир : метанол = 1 : 7; количество катализатора – 5 % от массы жира; продолжительность реакции – 4 ч; температура 65–67 °С. Показана возможность регенерации и повторного использования гетерогенного сульфокислотного полимерного катализатора (СКМ-К) в метанолизе свободных жирных кислот.

Ключевые слова: гетерогенные сульфокислотные полимерные катализаторы, метанолиз, эфиры жирных кислот, регенерация, жиросодержащее сырье.

ХРОНИКА

Дмитрию Юрьевичу Мурзину – 50 лет!82

Хальдор Топсе отмечает 100-летний юбилей!83

The use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel from plant lipids by alcohol transesterifying has a number of advantages as compared with homogeneous catalysts. The study of the kinetics of the process is an actual objective for the development of industrial technology of that process. The aim of this work was to study the kinetics of the transesterification of rapeseed oil on a heterogeneous catalyst in a gaseous methanol in view of its partial pressure, what has not previously been investigated. Experiments were conducted in a continuous fixed bed reactor on barium-alumina catalyst at a temperature 200 °C and methanol pressure 0,1–2,5 MPa. The data is calculated based on a simplified kinetic model with one irreversible reaction of second order (first order in the oil and the first order in methanol). The lifetime tests of the catalyst calcined at 700 °C were held.

Keywords: biodiesel, rapeseed oil, a transesterification catalyst is a heterogeneous, pressure methanol kinetics.

Filinskaja T.G., Chervakov O.V., Gerasimenko K.O., Tanko Zh.Yu.

The use of new heterogeneous sulfonic acid polymer catalysts for waste treatment of fat processing plants75

The method of preparation of low-quality raw feed to produce a esters of fatty acids (EFAs) is offered. The method consists in carrying out the methanolysis of free fatty acids from chicken fat. New heterogeneous sulfonic acid polymer materials are synthesized using nano filler SiO₂ (SCM K SCM-F-30 and SCM-F-60) and lignin (SCM-F-30(L) and SCM-F-60(L)) were used as catalysts. Comparison of the effectiveness of new catalysts with industrial ion exchange resins brands KSM-2 and KU-2-8 in the methanolysis of various fat-containing raw feed is held. It is shown that the highest yield of EFA (96–97 %) is achieved by using catalysts SCM-K, SCM-F-30 and SCM-F-30 (A), due, apparently, their more developed surface. Effective conditions for methanolysis are: molar ratio chicken fat : methanol = 1 : 7, the amount of catalyst – 5 % by weight fat; reaction time – 4 hours and the temperature 65–67 °C. Possibility of recycling and reuse of heterogeneous sulfonic acid resin catalyst (SCM K) free fatty acid methanolysis is shown.

Keywords: sulfonic acid polymer heterogeneous catalysts methanolysis, fatty acid esters, regeneration, fat-containing materials.

CHRONICLE

Dmitry Murzin – 50 years anniversary!82

Haldor Topsoe – 100 years anniversary!83