

11
K29

ISSN 1816-0387

КАТАЛИЗ



В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

3/2014



ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

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

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

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

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

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Белов Г.П.

Каталитический синтез высших олефинов из этилена 13

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

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

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

Каталитический способ получения олефинов с использованием природных нанотрубок галлуазитов 20

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

GENERAL OF CATALYSIS

Agliullin M.R., Veklov V.A., Talipova R.R., Grigorieva N.G., Kutepov B.I.

Sol-gel synthesis of micro-mesoporous aluminosilicates using oligoesters of ortho-silicic acid 7

A method for sol-gel synthesis of micro-meso- and mesoporous aluminosilicates (MAS) was developed using the commercially available raw materials (a mixture of ethylsilicate-40 type oligoesters of ortho-silicic acid and alcohol water solutions of aluminium nitrate). The influence of pH on the porous structure of aluminosilicates with various Si/Al ratios was studied. A variation in pH at the hydrolysis stage was shown to allow both microporous and mesoporous aluminosilicate with a narrow pore size distribution to be synthesized, the specific surface area being varied from 341 to 684 m²/g, specific pore volume from 0,2 to 0,95 cm³/g, pore diameter from 0,17 to 40 nm, total ammonia acidity from 226 to 405 μmol/g. The acidic properties of the samples with different SiO₂/Al₂O₃ ratios and their catalytic activities were studied using the model reaction of α-methylstyrene dimerization (80 °C, 10 wt.% MAS, the initial α-methylstyrene concentration 3.3 mol/l in chlorobenzene). The maximal α-methylstyrene conversion (99,8 %) was observed over the catalysts at the SiO₂/Al₂O₃ ratios equal to 5 and 20 when the concentrations of acid sites are maximal. The micro-mesoporous aluminosilicates are promising catalysts for acid-base transformations of various organic compounds.

Keywords: sol-gel synthesis, mesoporous aluminosilicate, porous structure, catalysts, dimerization of α-methylstyrene.

CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Belov G.P.

Catalytic synthesis of higher olefins from ethylene 13

There was performed brief analysis of state of research activities and commercial development in the world and Russia in selective and non-selective oligomerization of ethylene into higher olefins, including linear α-olefins: butene-1, hexene-1 and octene-1.

Keywords: ethylene, oligomerization, α-olefins, industrial processes.

Abbasov V.M., Mamedova T.A., Ismailov E.G., Askerova E.N., Teyubov Kh.Sh., Gasankhanova N.V., Alieva S.K.

Catalytic method for production of olefins based on natural halloysite nanotubes 20

The process of C₂-C₄ olefin production by catalytic high-destruction cracking and thermocontact pyrolysis of vacuum gasoil, technical cottonseed oil and a mixture of vacuum gasoil and cottonseed oil (90 : 10) at 600–800 °C was studied using natural halloysite, which consists of nanosize circinate aluminosilicate plates, extracted from kaolinite deposits. In the process of high-destruction catalytic cracking of pure vacuum gasoil at 600 °C, the ethylene yield was 6,4–10,1 wt.% higher over halloysite catalyst than over ZSM-5. The addition of technical cottonseed oil (10 %) to vacuum gasoil resulted in an increase in the ethy-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

lene yield by another 2.2 wt % and an increase in the propylene yield by 3,3 wt.%. Cracking of the pure cottonseed oil under identical conditions provided 16,1 wt.% and 9,2 wt.% yields of ethylene and propylene, respectively. A possibility was established to use halloysite nanotubes as the heating surface for thermal pyrolysis of the above said raw materials at 700–800 °C to produce C₂–C₃ olefins at higher yields than those achieved in the industrial processes. The full regeneration of halloysites makes it possible to recycle them for thermal transformation of the raw materials under study.

Keywords: low molecular weight olefins, catalytic high-destruction cracking, pyrolysis, catalyst, heating surface, halloysite.

Abbasov V.M., Zeinalov E.B., Nuriev L.G., L.M. Efendieva, Jabrailzade Sh.Z.

Production of synthetic naphthenic acids through aerobic oxidation naphthene-isoparaffin hydrocarbons in the presence of salts of natural petroleum acids..... 26

The data on liquid-phase oxidation of naphthene-isoparaffin hydrocarbons (216–360 °C fraction) of Azerbaijanian oil in the presence of constant (Zn) and variable (Cr, Mn) valence metal salts of natural petroleum acids (NPA) were reported. The dependence of the yields of synthetic naphthenic acids (SNA) on the catalyst nature and concentration (0,2–1,0 wt.%) was studied. The highest SNA yields were observed at the concentrations of 0,2 wt.% Cr(NPA) and 1,0 wt.% Mn(NPA). The synergistic effect was observed with a combination of Cr and Mn salts. The results obtained were recommended for application of the new stabilizer package for commercial production of synthetic naphthenic acids.

Keyword: naphthenic concentrate, aerobic oxidation, oxidation catalysts, salts of natural petroleum acids, synthetic naphthenic acids, synergistic effect.

Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Parmon V.N.

Homogeneous catalysts for redox processes based on heteropoly acid solutions. I. Pilot testing of the catalyst and of the process for synthesis of methylethyl ketone..... 32

In 2005–2006, experimental studies on synthesis of methylethyl ketone (MEK) were aimed at the technological adoption of high-selective oxidation of *n*-butylene into MEK with air in the presence of a new homogeneous catalyst. The catalyst was a chlorine-free aqueous solution Pd(II) + HPA-7', where HPA-7' was a high-vanadium Mo-V-P acid of the modified (non-Keggin) total composition H₁₂P₃Mo₁₈V₇O₈₅. The fire and explosion safety of the pilot plant (PP) was achieved by arranging two stage MEK process (1) + (2) in different reactors, while the catalyst solution was made close-circuit flowing. Target reaction (1) was conducted at 60 °C and 9 bar of *n*-butylene pressure in a plug-flow reactor 1 in the absence of oxygen. The high oxidative potential of the HPA-7' solution provided the high rate of the reaction that took less than 20 min. MEK was separated from the reduced catalyst using a film evaporator (steaming column) at 100 °C. Stage (2) was the catalyst regeneration with air oxygen in a unique plug-flow reactor 2; it took 40–50 min at 160–190 °C and 20 bar (P_{O₂} = 4 bar). The regenerated catalyst was fed again to reactor 1 for the next catalytic cycle. Thus, the two-stage catalytic

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

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

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

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

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

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

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

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

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

lene yield by another 2.2 wt % and an increase in the propylene yield by 3.3 wt.%. Cracking of the pure cottonseed oil under identical conditions provided 16.1 wt.% and 9.2 wt.% yields of ethylene and propylene, respectively. A possibility was established to use halloysite nanotubes as the heating surface for thermal pyrolysis of the above said raw materials at 700–800 °C to produce C₂–C₃ olefins at higher yields than those achieved in the industrial processes. The full regeneration of halloysites makes it possible to recycle them for thermal transformation of the raw materials under study.

Keywords: low molecular weight olefins, catalytic high-destruction cracking, pyrolysis, catalyst, heating surface, halloysite.

Abbasov V. M., Zeinalov E. B., Nuriev L. G., L. M. Efendieva, Jabrailzade Sh. Z.

Production of synthetic naphthenic acids through aerobic oxidation naphthene-isoparaffin hydrocarbons in the presence of salts of natural petroleum acids..... 26

The data on liquid-phase oxidation of naphthene-isoparaffin hydrocarbons (216–360 °C fraction) of Azerbaijanian oil in the presence of constant (Zn) and variable (Cr, Mn) valence metal salts of natural petroleum acids (NPA) were reported. The dependence of the yields of synthetic naphthenic acids (SNA) on the catalyst nature and concentration (0.2–1.0 wt.%) was studied. The highest SNA yields were observed at the concentrations of 0.2 wt.% Cr(NPA) and 1.0 wt.% Mn(NPA). The synergistic effect was observed with a combination of Cr and Mn salts. The results obtained were recommended for application of the new stabilizer package for commercial production of synthetic naphthenic acids.

Keyword: naphthenic concentrate, aerobic oxidation, oxidation catalysts, salts of natural petroleum acids, synthetic naphthenic acids, synergistic effect.

Matveev K. I., Zhizhina E. G., Odyakov V. F., Parmon V. N.

Homogeneous catalysts for redox processes based on heteropoly acid solutions. I. Pilot testing of the catalyst and of the process for synthesis of methylethyl ketone..... 32

In 2005–2006, experimental studies on synthesis of methylethyl ketone (MEK) were aimed at the technological adoption of high-selective oxidation of *n*-butylene into MEK with air in the presence of a new homogeneous catalyst. The catalyst was a chlorine-free aqueous solution Pd(II) + HPA-7', where HPA-7' was a high-vanadium Mo-V-P acid of the modified (non-Keggin) total composition H₁₂P₃Mo₁₈V₇O₈₅. The fire and explosion safety of the pilot plant (PP) was achieved by arranging two stage MEK process (1) + (2) in different reactors, while the catalyst solution was made close-circuit flowing. Target reaction (1) was conducted at 60 °C and 9 bar of *n*-butylene pressure in a plug-flow reactor 1 in the absence of oxygen. The high oxidative potential of the HPA-7' solution provided the high rate of the reaction that took less than 20 min. MEK was separated from the reduced catalyst using a film evaporator (steaming column) at 100 °C. Stage (2) was the catalyst regeneration with air oxygen in a unique plug-flow reactor 2; it took 40–50 min at 160–190 °C and 20 bar (P_{O₂} = 4 bar). The regenerated catalyst was fed again to reactor 1 for the next catalytic cycle. Thus, the two-stage catalytic

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

Ключевые слова: каталитическое окисление бугена-1, метилэтилкетон, растворы гетерополиоксидов, опытно-промышленные испытания.

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

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

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

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

КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

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

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

reaction of *n*-butylene oxidation with oxygen was conducted in PP with the continuous isolation of MEK. The experimental studies demonstrated viability of non-stationary catalysis for the two-stage MEK process. The developed catalyst composition, Pd(II) + HPA-7', seemed to be close to optimal. Inspection of the PP design drawbacks allowed the way of its reconstruction to be identified in order to drive up to the rated capacity of 250 kg MEK/day. The results obtained by pilot testing of the MEK process will be taken into consideration to develop two-stage technologies for oxidation of various organic compounds with oxygen in the presence of HPA solutions.

Keywords: catalytic oxidation of butane-1, methylethyl ketone, heteropoly acid solutions, pilot testing.

Savostianov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Astakhov A.V., Zemlyakov N.D., Merkin A.A., Komarov A.A.

Development of basic engineering concept for the pilot plant for production of synthetic hydrocarbons from natural gas 43

An engineering basis was developed for the pilot plant (PP) for production of synthetic hydrocarbons from natural gas according to the three-stage process including generation of synthesis-gas, synthesis of wide hydrocarbon fraction (WHF), isolation and cleaning of ceresin. It was reasonable to use the partial oxidation of methane (natural gas) with air to produce synthesis-gas. To synthesize WHF, the range of stable operation of tube reactors with a cobalt catalyst and diluted synthesis gas was determined as follows: $t \leq 230$ °С, $P \leq 2,0$ МПа, gas flow rate ≤ 1500 h⁻¹. The target products including ceresin 100 were isolated via stepwise fractionation at atmospheric and low (down to 10 mm Hg) pressures, $t \leq 360$ °С. The suggested concept provided flexible and reliable PP operation and the possibility to optimize operational regimes over a wide range of process parameters.

Keywords: natural gas, synthetic hydrocarbons, ceresin, Fischer – Tropsch process, engineering basis for pilot plant.

CATALYSIS IN PETROLEUM REFINING INDUSTRY

Dik P.P., Klimov O.V., Budukva S.V., Leonova K.A., Pereima V.Yu., Gerasimov E.Yu., Danilova I.G., Noskov A.S.

Nickel-molybdenum aluminosilicate catalysts for hydrocracking of vacuum gasoil to improve the yield of diesel fraction 49

Industrially available reagents and preparation methods were used for synthesis of nickel-molybdenum catalysts for hydrocracking based on amorphous aluminosilicates (AAS) with the Si/Al ratio from 0,3 to 1,5. Acidic properties of the AAS surface were determined from CO adsorption using IR spectroscopic technique. The Si/Al ratio was shown to influence the concentration and strength of Brønsted and Lewis acid sites in AAS. The studies using low temperature nitrogen adsorption and TEM revealed that the Si/Al ratio affects the catalyst textural parameters but practically not the dispersion of the active sulfide component. The catalysts for hydrocracking of vacuum gasoil were tested

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

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

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

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

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

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

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

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

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

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

minating a laboratory high-pressure flow installation under conditions typical of the industrial process. The highest yield of the diesel fraction (more than 60 wt.% at 400 °C) was observed with the catalyst based on AAS with Si/Al = 0,9 which bore the strongest Brønsted acid sites. A considerably lower yield of the diesel fraction obtained at Si/Al = 0,3 and 1,5 was accounted for by lower concentrations and strengths of the acid sites in these catalysts, as well as by their lower specific surface areas. The data obtained allow the NiMo catalyst based on AAS with Si/Al = 0,9 to be recommended for the refineries to produce mainly low-sulfur high-cetane diesel fuel.

Keywords: hydrocracking, vacuum gasoil, diesel fraction, catalyst, amorphous aluminosilicate.

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Brustein E.A., Vanchurin V.I., Yashchenko A.V.

Monitoring of platinum losses during ammonia oxidation in industrial UKL-7 units 59

Platinum losses were monitored during oxidation of ammonia in industrial UKL-7 type units bearing one- and two-step catalytic systems. Twelve units at the Acron Co. and eleven units at the Nevinomysskiy Azot Co. were inspected. Approximately equal platinum losses along the gas flow were observed from the first five woven gauzes in the 1,70 m diameter reactors and from the first three gauzes in the 1,93 m diameter reactors, while the losses from the following gauzes decreased considerably. The concepts of mechanochemical losses (MCL) and reduced mechanochemical losses (related to the amount of produced nitric acid) were introduced as dependent on the intensity of the catalytic reaction and on the specific gas-dynamic conditions in the catalytic reactor. It was established that the reactor diameter and arrangement of the gauzes in the reactor determine the ratio of platinum weight losses from the catalyst woven gauzes; the data obtained were used for estimation of the previously unknown thermal losses. The demonstrated linear dependence of the specific losses of platinum on reduced MCL allows MCL to be calculated for any UKL-7 unit. Experimental dependences of the ammonia conversion over the platinum gauze on the gauze arrangement in the catalyst cartridge were determined to indicate the necessity of correcting the applied mathematical model. Analysis of MCL makes it possible to reveal regularities of operational damage of platinum woven gauzes in various reactors and to predict the degree and type of the catalyst destruction in catalytic reactors bearing new effective catalytic systems.

Keywords: oxidation of ammonia, catalytic reactor, catalyst woven gauzes, platinum losses.

Kataev A.N., Lamberov A.A., Egorova S.R., Gilmanov Kh.Kh.

Studies of factors affecting the erosive wear of industrial facilities for dehydrogenation in the fluidized bed of microspherical aluminochromium catalysts 66

Main problems related to the operation of high strength impregnated microspherical aluminochromium catalysts in the process of dehyd-

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

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

БИОКАТАЛИЗ

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

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

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

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

ХРОНИКА

**К 75-летию со дня рождения академика
К.И. Замараева 80**

Памяти В.С. Соболевского 80

rogenation of isoparaffins are discussed. A focus is made on the problem of erosive wear of the walls of overflow pipelines during operation of the mixture of the impregnated isobutane dehydrogenation catalyst (IDC) with the traditional IM-2201C catalyst and on the ways to resolve the problem. It is established that the main reason for intensifying the erosive wear is the rise of the catalyst particle pulse due to an increase in the average particle size and an increase in the transport gas flow rate: Upon substitution of the mixture of IM-2201C and IDC (70:30) for IM-2201C, the average particle size of the equilibrium catalyst increases from 68 to 74 μm. The optimal fraction composition of the high-strength catalytic system is calculated to provide no increase in the abrasion activity but a decrease in the feeding rate of the transport gas and preservation of the 20–30 wt.% proportion of particles of 20–40 μm in size. It is recommended to manufacture a commercial batch of the high-strength catalyst with the optimal fraction composition in order to use it without addition of IM-2201C for the industrial isobutane production.

Keywords: aluminochromium catalyst, erosive wear, abrasion activity, abrasivity, dehydrogenation.

BIOCATALYSIS

Stepacheva A.A., Nikoshvili L.Zh., Sulman E.M.

The palladium-containing catalysts on the base of hypercrosslinked polystyrene in the Green-diesel production process..... 73

New palladium-containing catalysts on the base of hypercrosslinked polystyrene (HPS) were studied in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of stearic acid as model compound. The physics-chemical and kinetics investigation of synthesized catalytic systems in the comparison of industrial catalysts on the base of activated carbon was conducted. The structure of palladium-containing catalysts on the base of HPS was explored by the methods of low-temperature nitrogen physical adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, IR-Furiers spectrometry and thermogravimetric analysis. Kinetic investigations were carried out with continuous stirring (700 rpm), using dodecane as solvent, under the hydrogen pressure 0,6 MPa. The influence of temperature (230–255 °C) and initial stearic acid concentration (0,05–0,20 mol/l) on the HDO process was studied. It was found that that the system 1%-Pd/HPS is the most active ($W_{20\%} = 0,013$ mol_{SA}/(mol_{Pd}-min)) and selective ($S_{\text{H-C}_{17}} = 99\%$) in the stearic acid hydrodeoxygenation process among the studied catalysts. The estimation of influence of temperature and initial substrate concentration revealed that the process rate increases with increasing of temperature, and the increase of the initial stearic acid concentration leads the increasing the GDO duration. The use of palladium catalysts based on HPS can improve the efficiency of GDO, and the present research forms the basis for modification of Green-diesel production technology.

Keywords: Green-diesel, palladium-containing catalyst, hydrodeoxygenation.

CHRONICLE

**Congratulations of the 75th anniversary
of K.I. Zamarev 80**

In memory of V.S. Sobolevsky 80