

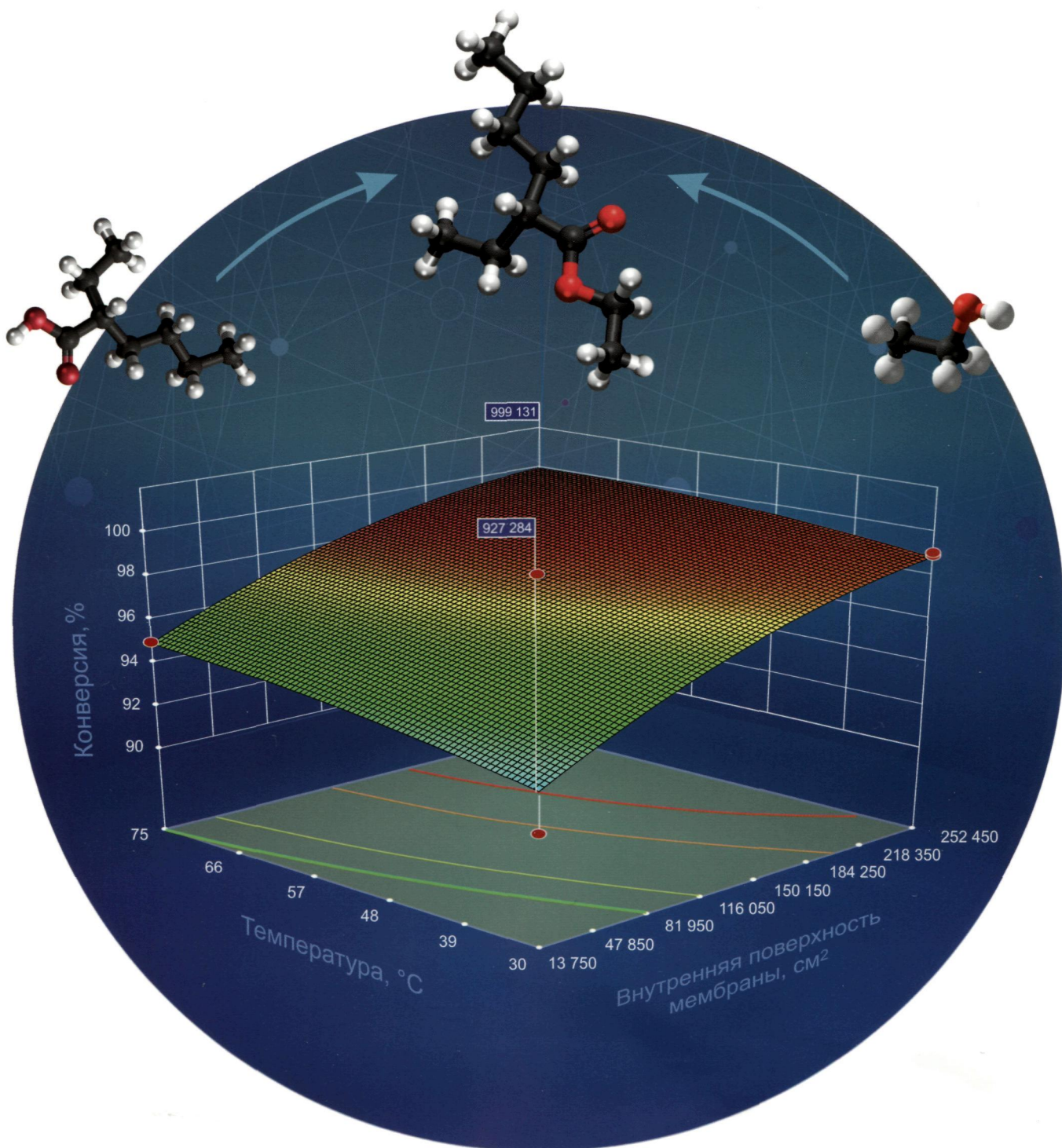
# КАТАЛИЗ



# В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

1/2015



## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

Эль-Занати Э., Абдаллах Х.

### Этерификация этилгексановой кислоты с использованием проточного каталитического мембранного реактора ..... 6

Каталитические мембранные реакторы – элемент современных технологий, предлагаемых для проведения гетерогенных процессов. При пропускании реакционной смеси через поры мембраны с нанесенным на нее соответствующим катализатором реагенты находятся в тесном контакте, что обеспечивает высокую каталитическую активность при незначительном диффузионном торможении массопереноса. Чтобы определить оптимальные условия синтеза эфира жирной (этилгексановой) кислоты, осуществляемого по реакции этерификации в мембранном реакторе, было проведено моделирование процесса с помощью факторного планирования эксперимента и метода поверхности отклика (Factorial Design and Response Surface Methodology, FDRSM). Варьировались параметры, оказывающие существенное влияние на процесс этерификации: температура, мольное соотношение этанола и жирной кислоты, площадь внутренней поверхности мембранных пор. Проведены эксперименты в реакторе с модифицированной мембраной, согласно которым определены оптимальные условия, при которых конверсия достигает максимального значения (99,7 %): температура 30 °С, мольное соотношение 5 : 1, площадь внутренней поверхности мембраны 252450 см<sup>2</sup>. Из сопоставления результатов моделирования и экспериментальных данных можно заключить, что факторное планирование – эффективный способ сократить время, затрачиваемое на оптимизацию условий проведения реакции.

**Ключевые слова:** каталитическая мембрана, этерификация, жирная кислота, проточный реактор.

Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Муромцев И.В., Лихолобов В.А.

### Влияние состава смеси и условий механической активации на физико-химические и каталитические свойства карбидсодержащих катализаторов ..... 12

Изучено влияние состава шихты, включающей оксид молибдена, углерод и металл-восстановитель (Zn или Al), на образование карбидов молибдена в процессе механической активации (МА) смеси. Фазовый состав механоактивированных образцов исследован методом рентгенофазового анализа. Определены оптимальная рецептура смеси и режимы МА, обеспечивающие получение высокодисперсного карбидсодержащего катализатора состава Mo<sub>2</sub>C + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что состав среды (воздух, аргон) не оказывает существенного влияния на фазовый состав целевого продукта – карбида молибдена. Проведены каталитические испытания карбидсодержащего катализатора в реакции гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ) и установлено, что данный катализатор показывает высокую активность и селективность: при 320 °С конверсия ДБТ составляет 92,8 %, а содержание циклоалканов – 88,3 %. Полученные результаты могут быть использованы для создания промышленной безотходной технологии получения карбида молибдена.

**Ключевые слова:** механическая активация, карбид молибдена, углерод, гидрообессеривание.

## GENERAL OF CATALYSIS

El-Zanati E., Abdallah H.

### Esterification of ethylhexanoic acid using flow-through catalytic membrane reactor ..... 6

Catalytic membrane reactors, as a promising novel technology, are widely recommended for carrying out heterogeneous reactions. If the reactant feed is forced to flow through the pores of a membrane, which has been impregnated with a convenient catalyst, the intense contact provides high catalytic activity with negligible resistance to diffusive mass transport. The synthesis of a fatty ester (ethylhexanoic ester) by esterification was developed by the Factorial Design and Response Surface Methodology (FDRSM). Selection of factors was based on the operating conditions that have a significant influence on the esterification process, namely temperature, molar ratio of ethanol to fatty acid, and internal surface area of membrane pores. Experimental results on grafted membrane indicated that the optimum conditions (under which the conversion achieved 99,7 %) were as follows: temperature of 30 °C, molar ratio of 5 : 1, and internal membrane area of 252450 cm<sup>2</sup>. It can be concluded that the factorial design is an important tool to reduce time and to facilitate reaching optimum reaction conditions.

**Keywords:** catalytic membrane, esterification, fatty acid, flow-through.

Vasilevich A.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Muromtsev I.V., Likholobov V.A.

### Effect of a mixture composition and conditions of mechanical activation on physico-chemical and catalytic properties of carbide-containing catalysts ..... 12

Molybdenum carbides were synthesized by mechanical activation (MA) of a charge consisting of molybdenum oxide, carbon, and a reducing metal (Zn or Al). The influence of the composition of the charge on the process characteristics was studied. The phase composition of mechanically activated samples was investigated by X-ray diffraction analysis. The optimal MA modes and the mixture composition were determined, providing the production of a highly dispersed carbide-containing catalyst with the composition of Mo<sub>2</sub>C+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was shown that the process environment (air, argon) has no significant effect on the phase composition of the target product — molybdenum carbide. The carbide-containing catalyst was tested in hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT). It was found that this catalyst shows a high activity and selectivity: at 320 °C, the conversion of DBT was 92,8 % with the selectivity toward cycloalkanes of 88,3 %. These results can be used to design an industrial waste-free technology for the production of molybdenum carbide.

**Keywords:** mechanical activation, molybdenum carbide, carbon, hydrodesulfurization.

## КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

**Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополи-кислот. II. Получение катализатора для опытно-промышленных работ по синтезу метилэтилкетона ..... 18**

Гомогенный катализатор, использованный в опытных работах 2005–2006 годов по отработке промышленного процесса окисления *n*-бутиленов в метилэтилкетон, представляет собой бесхлоридный водный раствор комплексов палладия в 0,25 М модифицированном растворе Мо-V-P гетерополиокислоты брутто-состава  $H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$  (ГПК-7). Его преимущества – повышенная окислительная емкость в целевой реакции окисления *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> и повышенная термостойкость, позволяющая быстро регенерировать катализатор кислородом воздуха при 160–170 °С. В статье описано получение опытной партии катализатора общим объемом 50 л, исходными веществами являются V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ключевой момент синтеза – растворение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при перемешивании в разбавленном и охлажденном растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При этом образуются пероксидные комплексы V(V), которые при повышении температуры разлагаются с образованием 0,0175 М раствора H<sub>6</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>. Этот раствор стабилизируют введением рассчитанного количества H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с получением более устойчивого 0,0125 М раствора H<sub>9</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>42</sub>. Поскольку раствор H<sub>9</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>42</sub> занимает большой объем, его получение проводят три раза в реакторе на 300 л. В другом, основном, реакторе на 500 л при перемешивании растворяют MoO<sub>3</sub> в воде с введением оставшейся части H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Полученную смесь упаривают, постепенно вводя в нее все ранее полученные порции разбавленного раствора H<sub>9</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>42</sub>. Образовавшийся раствор ГПК-7 упаривают приблизительно до 100 л и дважды фильтруют, отделяя незначительное количество осадка. Отфильтрованный раствор снова упаривают до 50 л и при перемешивании вводят в него при 70–80 °С рассчитанное количество PdCl<sub>2</sub>. Всего было получено 27 партий катализатора (Pd + 0,25 М ГПК-7) общим объемом 1350 л. Этим катализатором были заполнены все аппараты опытно-промышленной установки синтеза МЭК.

**Ключевые слова:** окисление, *n*-бутилены, метилэтилкетон, Мо-V-P гетерополиокислота.

## КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В.

**Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I..... 27**

Представлен обзор литературы в области катализаторов гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов. В части I описан механизм реакций гидроизомеризации парафинов и проведен анализ данных, касающихся катализаторов гидроизомеризации на основе цеолитов различных типов. Часть II посвящена катализаторам на основе структурированных мезопористых материалов, частично восстановленных оксидов и оксикарбидов молибдена, смеси оксидов вольфрама и

## CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

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

**Homogeneous catalysts for oxidative-reducing processes on the base of heteropoly acid solutions. II. Catalyst preparation for pilot synthesis of methyl ethyl ketone ..... 18**

The paper describes synthesis of a homogeneous catalyst experimentally tested in 2005–2006 in the industrial oxidation of *n*-butenes to methyl ethyl ketone. The catalyst is a chloride-free aqueous solution of palladium complexes in a modified 0,25 M solution of Mo-V-P heteropoly acid with the gross composition  $H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$  (HPA-7). Its benefits are an increased oxidative capacity in the target oxidation of *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> and high thermal stability, which provide the quick regeneration of the catalyst with atmospheric oxygen at 160–170 °C. The paper describes the preparation of an experimental batch of the catalyst of the total volume of 50 L from V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The key point of synthesis is the dissolving of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> under stirring in a cooled diluted solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. This produces peroxide complexes V(V), which decompose at elevated temperatures to form a 0,0175 M solution of H<sub>6</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>. This solution is stabilized by introducing a calculated amount of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to give a more stable 0,0125 M solution of H<sub>9</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>42</sub>. Because the H<sub>9</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>42</sub> solution occupies a large volume, it is prepared in three parts in a 300-L reactor. In another, a 500-L reactor, MoO<sub>3</sub> is dissolved in water under stirring during the addition of the remainder of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The mixture is concentrated during gradual addition of all the obtained diluted solution of H<sub>9</sub>PV<sub>14</sub>O<sub>42</sub>. The resulting solution of HPA-7' is concentrated to ~100 L and then filtered twice to remove traces of sediments. The filtered solution is concentrated at 70–80 °C to 50 L under constant stirring while adding a calculated amount of PdCl<sub>2</sub>. A total of 27 batches of the catalyst (Pd + 0,25 M HPA-7') with a total volume of 1350 L was synthesized. This catalyst was used in all the devices of a pilot plant for the synthesis of methyl ethyl ketone.

**Keywords:** oxidation, of *n*-butylens, methyl ethyl ketone, Mo-V-P heteropolyacid.

## CATALYSIS IN PETROLEUM REFINING INDUSTRY

Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V.

**Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part I..... 27**

The paper provides an overview of the literature in the field of catalysts for hydroisomerization of long-chain paraffins. Part I describes the mechanism of wax hydroisomerization and analyzes data pertaining to the catalysts based on zeolites of different types. Part II is devoted to catalysts based on mesoporous structured materials, on partially reduced oxides and oxycarbides of molybdenum, and on mixed oxides of tungsten and zirconium. Industrial catalysts,

циркония. Описаны промышленные катализаторы, нашедшие применение в процессах изодепарафинизации дизельных топлив и масел.

**Ключевые слова:** гидроизомеризация, катализаторы, длинноцепочечные парафины, цеолиты, изодепарафинизация.

which have found use in the isodewaxing of diesel fuels and oils, are described.

**Keywords:** hydroisomerization, catalysts, long-chain paraffins, zeolites, isodewaxing.

## ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Козлов И.А., Долганова И.О., Платонов В.В.

**Применение математических методов для прогнозирования динамики образования высокомолекулярных фторорганических ароматических углеводородов в процессе алкилирования бензола олефинами ..... 55**

Выполнены теоретические и экспериментальные исследования динамических явлений в жидкофазном каталитическом процессе фтористоводородного алкилирования бензола высшими олефинами с образованием линейных алкилбензолов (ЛАБ). Обоснован динамический режим эксплуатации HF-катализатора и выработаны рекомендации по поддержанию оптимального расхода HF на регенерацию для обеспечения максимальной селективности и стабильности работы химико-технологической системы производства ЛАБ, использующего токсичный катализатор.

**Ключевые слова:** фтористоводородное алкилирование, линейные алкилбензолы, сопряженные процессы, реактор, колонна регенерации, математическая модель.

## ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Kozlov I.A., Dolganova I.O., Platonov V.V.

**Application of mathematical methods for predicting the dynamics of the formation of high molecular organofluoric aromatic hydrocarbons during the alkylation of benzene with olefins ..... 55**

Dynamic phenomena in the liquid-phase catalytic HF alkylation of benzene with higher olefins to produce linear alkyl benzene (LAB) were studied theoretically and experimentally. A dynamic mode of the HF-catalyst operation is justified, and recommendations are reported for maintaining an optimum regenerating flow of HF in order to maximize the selectivity and stability of a chemical-technological system for the production of LAB using a toxic catalyst.

**Keywords:** Hydrogen fluoride alkylation, linear alkyl benzenes, associated processes, reactor, regeneration column, mathematical model.

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Микенин П.Е., Цырульников П.Г., Котолевич Ю.С., Загоруйко А.Н.

**Ванадийоксидные катализаторы на основе структурированных микроволоконистых носителей для селективного окисления сероводорода ..... 64**

Исследованы катализаторы для селективного окисления сероводорода в серу на основе оксида ванадия(V), нанесенного на непористый стекловолоконистый носитель с поверхностным слоем пористого вторичного носителя ( $\text{SiO}_2$ ). Катализаторы синтезированы методом импульсного поверхностного термосинтеза. Показано, что такие катализаторы характеризуются высокой активностью и приемлемой селективностью в практически важной температурной области ниже  $200^\circ\text{C}$ . В частности, при температуре  $175^\circ\text{C}$  и скорости подачи реакционной смеси  $1\text{ см}^3/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{с})$  стекловолоконистый катализатор, содержащий 10,3 мас.% ванадия, обеспечивает полное превращение  $\text{H}_2\text{S}$  с выходом серы 67 %, что как минимум в 1,35 раза превышает аналогичный показатель для традиционного железооксидного катализатора. При этом применение структурированного стеклотканного носителя позволяет эффективно минимизировать диффузионные торможения, а также существенно упростить масштабирование процессов на основе таких катализаторов. Описанные катализаторы могут быть применены для доочистки хвостовых газов установок Клауса, а также в других процессах, основанных на селективном окислении  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Ключевые слова:** сероводород, окисление, сера, оксид ванадия (V), стекловолокна.

## DOMESTIC CATALYSTS

Mikenin P.E., Tsyurulnikov P.G., Kotolevich J.S., Zagoruiko A.N.

**The vanadium oxide catalysts on the base of the structured micro-fibrous support for selective oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  ..... 64**

The work is dedicated to the investigation of the catalysts for selective oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  into sulfur on the base of vanadium pentoxide supported on non-porous glass-fiber support with additional surface layer of porous secondary support ( $\text{SiO}_2$ ), synthesized by means of impulse surface thermo-synthesis. Such catalysts are characterized with high activity and appropriate selectivity in the practically important temperature region below  $200^\circ\text{C}$ . In particular, at  $175^\circ\text{C}$  and reaction mixture loading of  $1\text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$  the glass-fiber catalyst sample, containing 10,3 % mass of vanadium, provides the complete conversion of  $\text{H}_2\text{S}$  with 67 % sulfur yield, which is at least by 35 % higher than that for conventional iron oxide catalyst. Application of the structured micro-fibrous support gives the way to effectively minimize the diffusion limitations and to significantly simplify the scale-up of the processes based on these catalysts. The described catalysts may be applied for the cleanup of tail gases from Claus units and in other processes, based on selective oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Keywords:** Hydrogen sulfide, oxidation, sulfur, vanadia, glass fibers.

**БИОКАТАЛИЗ**

Матвеева О.В., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Шкилева И.П.,  
Матвеева В.Г., Сульман Э.М.

**Влияние способа иммобилизации пероксидазы  
на активность биокатализатора в процессе окисления  
триметилфенола..... 70**

В работе исследована активность биокатализаторов на основе фермента пероксидазы, иммобилизованной на  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и на магнитных наночастицах  $Fe_3O_4$ , использование которых является перспективным направлением в биотехнологии. Активность полученных биокатализаторов изучалась в каталитическом процессе окисления 2,3,6-триметилфенола до 2,3,5-триметилгидрохинона, который является полупродуктом синтеза витамина Е. В работе показаны преимущества использования магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  для иммобилизации пероксидазы в каталитическом синтезе 2,3,5-триметилгидрохинона. Подобраны оптимальные условия проведения процесса окисления 2,3,6-триметилфенола: pH 7,2, температура 50 °С. Методика синтеза магнитных наночастиц  $Fe_3O_4$  с использованием недорогих исходных материалов и исследованный в работе способ каталитического окисления ТМФ до ТМГХ (полупродукта синтеза витамина Е) могут быть рекомендованы как альтернатива классическому промышленному способу получения ТМГХ.

**Ключевые слова:** пероксидаза, иммобилизация, магнитные наночастицы, 2,3,6-триметилфенол, окисление, 2,3,5-триметилгидрохинон.

**BIOCATALYSIS**

Matveeva O.V., Lakina N.V., Doluda V.Y., Shkileva I.P.,  
Matveeva V.G., Sulman E.M.

**Influence of a method of peroxidase immobilization  
on the activity of biocatalysts in oxidation of trimethyl-  
phenol..... 70**

We have studied the activity of biocatalysts based on peroxidase immobilized on  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , and on magnetic nanoparticles  $Fe_3O_4$ , the use of which is a promising direction in biotechnology. Activity of these biocatalysts was studied in the catalytic oxidation of 2,3,6-trimethylphenol (TMP) to 2,3,5-trimethylhydroquinone (TMHQ), which is an intermediate in the synthesis of vitamin E. The paper shows the advantages of magnetic nanoparticles in the immobilization of peroxidase for the catalytic synthesis of TMHQ. The optimal conditions for the reaction were found to be pH = 7,2 and temperature of 50 °C. The methods for the synthesis of magnetic nanoparticles  $Fe_3O_4$  from inexpensive raw materials and for the catalytic oxidation of TMP can be recommended as an alternative to the standard industrial method for producing TMHQ.

**Keywords:** peroxidase, immobilization, magnetic nanoparticles, oxidation, 2,3,6-trimethylphenol, 2,3,5-trimethylhydroquinone.

**ХРОНИКА**

К 75-летию академика В.Е. Агабекова..... 79

Валерию Васильевичу Лунину – 75 лет! ..... 80

**CHRONICLE**

Congratulation of the 75<sup>th</sup> anniversary of V.E. Agabekov ... 79

Congratulation of the 75<sup>th</sup> anniversary of V.V. Lunin .... 80

**ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ**

Обращение к авторам ..... 81

**INFORMATION**

For authors ..... 81