

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бланкеншип С., Разш Р., Сун М., Урбансиц М., Золдак Р.

Каталитическая технология очистки олефинов от ацетиленов, NO_x и кислорода 7

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

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

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

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

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

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

Ключевые слова: встроенные мезопористые материалы, Н-НК-ММ-ВЕА, Н-НК-ММ-ТОН, Ir-модифицированные мезопористые материалы, кольцо открытия декалина.

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

Катализаторы на основе цеолита ZSM-23 в процессе изодепарафинизации масляного сырья26

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

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

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов. П.В

Каталитическое окисление природного газа с применением беспламенных горелок новой конструкции34

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

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

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

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

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

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

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

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

Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В.

Исследование процесса формирования титансодержащего цеолита51

С целью разработки эффективного гетерогенного катализатора жидкофазного эпоксидирования олефинов пероксидом водорода

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

Ключевые слова: формование, титансодержащий цеолит, эпоксидирование, оксид пропилена, эпихлоргидрин.

■ БИОКАТАЛИЗ

Ванг Ю., Ванг Х., Джин Дж.

Fe-гуминовые кислоты в качестве катализатора для сжижения угля60

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

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

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

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

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

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

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

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

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

ХРОНИКА

Евгений Зиновьевич Голосман (юбилей 75 лет)79