



II Международная выставка-семинар "КАТАЛИЗ-94"

13 - 16 сентября 1994 г.
г. Санкт-Петербург

Актуальные проблемы
производства катализаторов
и промышленного катализа

Часть I

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К.БОРЕСКОВА
РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР "ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ"
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОГО ХИМИЧЕСКОГО
ОБЩЕСТВА им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА**

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
И ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗА**

ТРУДЫ СЕМИНАРА

Санкт-Петербург
13 - 16 сентября 1994г.

(Часть 1)

Новосибирск 1994

УДК 541.128

Ответственный редактор
д.х.н. В.А. Лихолобов

©Институт катализа СО РАН, 1994

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРИИ ГИПХ

Юрченко Э.Н., Крамарева Г.Е., Зубрицкая Н.Г., Гайдей Т.П.

РНИЦ "Прикладная химия", г.С.-Петербург, Россия

В Российском научном центре Прикладная химия (в прошлом Государственный институт прикладной химии, ГИПХ) в течение многих лет сложился ряд направлений, в основе которых лежат следующие каталитические химические превращения:

- фторирование органических веществ, в том числе и хлорсодержащих;
- гидрирование различных органических веществ по связям N-O(-NO₂),
 $\text{>C}=\text{O}$, - C=C -, ароматических колец и т.д.;
- аминирование и сопутствующие реакции;
- разложение жидких веществ на газообразные;
- окисление СО и углеводородов.

Для каждого вида превращений был разработан свой катализатор, создана и реализована технология производства. Ниже последовательно будут рассмотрены некоторые примеры таких катализаторов и процессов, осуществляемых в их присутствии.

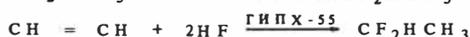
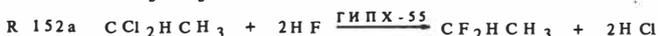
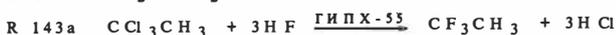
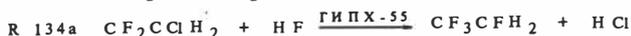
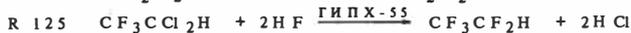
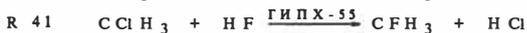
1. Газофазное фторирование

В настоящее время органические соединения фтора находят применение в различных областях техники, например, в качестве хладагентов, пенообразователей, заменителей крови и т.д.

Прикладное значение фторорганических соединений диктует необходимость разработки эффективных методов синтеза и создания приемлемых технологических процессов их производства.

Среди методов синтеза фторорганических соединений все большее значение приобретает газофазное каталитическое фторирование галогенуглеводородов и ненасыщенных углеводородов фтористым водородом.

Методом газофазного фторирования, в частности, могут быть получены следующие озонобезопасные хладоны (R(n-1)C(n+1)HnF) метанового и этанового ряда по реакциям:



Для проведения указанных процессов используют разработанный в Российском научном центре “Прикладная химия” универсальный фторирующий катализатор на основе фторидов хрома и магния.

Катализатор получают осаждением фторида магния плавиковой кислотой из основного углекислого магния с последующей сушкой осадка, смешением его с раствором хлорида хрома, формированием и термообработкой. Перед использованием катализатор подвергают активации фтористым водородом.

Физико-химические основы получения катализаторов ГИПХ-55÷57 изложены в [1]. Технология катализатора ГИПХ-55 запатентована [2]. Данные об активности двухкомпонентных катализаторов CrF_3 - ЭF_2 приведены в табл.1.

Таблица 1

Активность катализаторов CrF_3 - ЭF_2 в реакциях получения различных хладонов

Катализатор	Выход после 20-ти часов процесса, %		
	R 115	R 134	R 125
CrF_3	10,8	7,2	65,2
CrF_3 - MgF_2	68,2	22,0	98,2
CrF_3 - SrF_2	3,4	10,2	72,1
CrF_3 - BaF_2	7,3	12,5	84,5
CrF_3 - CaF_2	13,0	10,7	-
CrF_3 - ZnF_2	20,5	14,5	80,3
CrF_3 - AlF_3	56,6	15,2	95,6

Эти и другие данные [1] показывают, что наиболее подходящим по свойствам и универсальным является катализатор, включающий CrF_3 на MgF_2 .

2. Гидрирование и гидрирующее аминирование

Для многочисленных процессов гидрирования и вышеуказанных функциональных групп органических соединений в ГИПХе использовались никель-медно-хромовые катализаторы и был разработан новый способ их получения [3], по которому катализаторы получают взаимодействием водорастворимых соединений меди с оксидом хрома и аммиаком с последующей термообработкой, формовкой и восстановлением.

водорастворимых соединений меди с оксидом хрома и аммиаком с последующей термообработкой, формовкой и восстановлением.

Отличительной особенностью способа в сравнении с существующими является отсутствие токсичных сточных вод и выбросов в атмосферу.

В дальнейшем на базе этой разработки была создана универсальная малоотходная технология ряда катализаторов гидрирования и восстановительного аминирования, включающих в качестве активных компонентов кроме меди никель, цинк, кобальт и в качестве носителей соединения хрома, магния, алюминия, а также промоторы - металлы П группы.

Все катализаторы производятся по единой схеме с использованием общего технологического оборудования.

Созданный метод позволяет варьировать в широких пределах состав и физико-химические свойства катализаторов: фазовый состав, поверхность (от 50 до 300 м²/г), поверхность активного компонента (до 40 м²/г), пористость (от 0,1 до 0,4 см³/г).

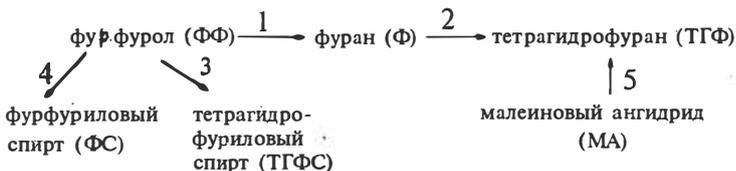
Нами выявлены зависимости [4-6], связывающие состав и условия получения катализаторов с теми свойствами, которые обуславливают активность в конкретных процессах гидрирования эфиров, альдегидов, кетонов, восстановительного аминирования спиротов. Это позволяет значительно сократить время, необходимое на разработку новых катализаторов для других процессов аналогичного характера по нашей технологии.

В настоящее время катализаторы (ГИПХ-125 - ГИПХ-135), полученные универсальным малоотходным способом, успешно эксплуатируются в процессах:

- гидрирования фурфурола в фурфуроловый спирт, гидрирования ацетона в производстве перекиси водорода, при восстановлении нитросоединений в производстве аминного шивателя для получения полиоксипропиленаминов.

Следует подчеркнуть, что чаще всего для каждого из перечисленных исходных веществ существует ряд возможных каталитических превращений, требующих свои катализаторы. В большинстве случаев такие катализаторы разработаны.

Ниже как пример приводится схема таких превращений для фурфурола:

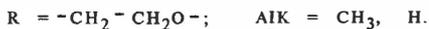
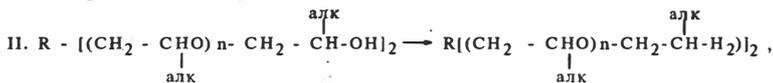
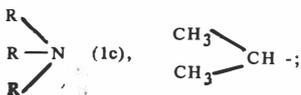
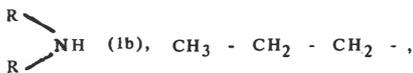
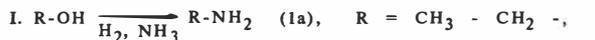


Процесс 1	протекает на катализаторе Pd/C при 250-320°C, атмосферном давлении, объемной скорости ФФ 0,3 - 0,5 ч ⁻¹ . Выход Ф до 95%.
Процесс 2	протекает на Ni -содержащем катализаторе при 90 -120°C, при давлении H ₂ 6,0 МПа, объемной скоростью Ф 1,0 ч ⁻¹ . Выход ТГФ до 96%.
Процесс 4	протекает на Cu - Cr катализаторе, промотированном металлами П группы, при 80-160°C, давлении H ₂ 5,0 МПа, объемной скоростью ФФ 0,1 ч ⁻¹ . Выход ФС до 90 %
Процесс 5	протекает на Ni - Co Fe/SiO ₂ катализаторе при 260-270°C, при давлении H ₂ 16,0 МПа, объемной скорости МА 0,28 ч ⁻¹ . Выход ТГФ до 90%.

Процессы 1-5 реализованы в промышленности в реакторах проточного типа.

3. Аминирование

В РНЦ "Прикладная химия" разработан промышленный процесс селективного ступенчатого замещения гидроксигрупп в спиртах, а также в полигидроксосоединениях на аминогруппу с использованием смеси H₂ + NH₃ в средних условиях в реакторе проточного типа:



В случае спиртов (процесс 1) реакция протекает на Ni-Cu-Cr₂O₃ катализаторе при 190-230°C и давлении газовой смеси 3,0 МПа. Объемная скорость по спирту 0,9-1,0 ч⁻¹.

Выход Ia-Ic достигается вариацией отношения реактантов. В случае процесса (2) соответствующий полиоксоприпиленамин был получен при 180°C, давлении H_2 10 МПа, селективность 99,5%.

Полученные продукты оказались эффективными сшивающими агентами в производстве полимерных материалов.

Близкие по характеру процессы протекают при взаимодействии окиси этилена и аммиака.

Способ каталитического получения этиленовых аминов из моноэтаноламина защищен авторским свидетельством [7]. Разрабатывались катализаторы и процессы получения этиленамина, пиперазина и других аминов.

4. Катализаторы разложения сложных молекул

В технике широкое применение нашли процессы разложения таких веществ как HCOOH , H_2O_2 , N_2H_4 , N_2O и т.д. В ГИПХе была разработана серия катализаторов ГИПХ-К разложения указанных веществ. На Опытном заводе РНЦ выпускается катализатор разложения H_2O_2 ГИПХ-К-83,85, состоящий из модифицированного диоксида марганца, а также серия катализаторов, предназначенных для разложения N_2H_4 и его производных (К-201 и др.) Последние представляют собой высокодисперсный металлический иридий, нанесенный на различные модификации Al_2O_3 и взаимодействующие с ними. Достаточно детально физико-химические основы этой серии катализаторов изложены в [8]. По своим каталитическим свойствам К-201 близок к известному катализатору "Shall-405" [9].

Для разложения N_2O на N_2 и O_2 с целью создания систем жизнеобеспечения (дыхательная смесь) разработана рецептура медно-марганцевого катализатора с температурой начала процесса 370°C, что близко к эффективности известного радиевого катализатора.

5. Катализаторы полного окисления и восстановления, пригодные для процессов, связанных с защитой окружающей среды

Среди катализаторов полного окисления следует отметить 0,5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, выпускаемые для систем удаления следов CO в CO_2 -лазерах. Катализаторы модифицированы солями щелочных металлов, что делает возможным проводить реакцию окисления CO при 170°C и ниже. Детально особенности действия модифицированных добавок в катализаторах $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ рассмотрены в [10,11]. Разработана технология этих катализаторов, выпускаемых под литерой К-152,153. Эти же катализаторы могут быть использованы для дожигания CO до CO_2 в иных устройствах. Для каталитического дожигания H_2 разработан гидрофобный катализатор К-301 ГФ, представляющий $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ гидрофобизированный фторопластом катализатор обеспечивает окисление H_2 в воздухе со 100% влажностью в течение 100 суток. Катализатор устойчив до 380°C.

Специально для целей детоксикации выхлопных газов стационарных двигателей в РНЦ "ПХ" разработана технология сотово-блочных катализаторов (СКБ) восстановления NO_x аммиаком ($\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$) и окисления продуктов неполного сгорания дизтоплива ($\text{CuCr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Оба используемых носителя модифицированы для повышения устойчивости к действию SO_2 . Особенности действия таких катализаторов при детоксикации реальных выхлопных газов дизеля 4ч10,5/13 описаны [12,13], где продемонстрировано, что требование устойчивости к действию SO_2 является одним из основных. Совместно с ЦНИДИ создана установка на указанном двигателе и накоплен опыт годичной эксплуатации указанных БСК.

Литература

1. Крамерова Г.Е., Дульцева З.А., Юрченко Э.Н. Ж.Прикладной химии. 1994, т.67, N 1, с.30-36.
2. Крамерова Г.Е., Лернер О.И., Юрченко Э.Н. Патент РФ, RU N 2005539, с1. 1994.
3. А.С. СССР N 1269826.
4. Yurchenko E.N., Korolkova O.G., Zubritskaya N.G. React.Kinet. Catal.Lett., 1991, 44, N 1, p.215-222.
5. Yurchenko E.N., Zubritskaya N.G. Korolkova O.G. et al. React. Kinet. Catal. Lett., 1991, 44, N 1, p.223-228.
6. Юрченко Э.Н., Боронин А.И., Зиборов А.В. и др. Кинет. и Катал. 1992, т.33, вып.2, с.401-410.
7. А.С. СССР N 1786021, 1992. 8. Юрченко Э.Н., Боронин А.И., Гайдей Т.П. Ж.Прикладной химии, 1994, т.67, с. 14-20.
9. Wood S.E., Bryant J.T. Ind.End Chem.Prod.Res., 1973, 12, N 2, p.117-123.
10. Yurchenko E.N., Boronin A.I., Belov A.A. et al. React.Kinet. Catal.Lett., 1991, 45, N 1, p.149-154.
11. Белов А.А., Юрченко Э.Н., Крамерова Т.В. и др. Теор. и эксп.химия. 1991, N 5, с. 591-595.
12. Юрченко Э.Н., Стукан Л.В., Храмов Б.Л., Новиков Л.А. Ж.Прикладной химии. 1993, т.66, в.4, с.732-731.
13. Новиков Л.А., Юрченко Э.Н., Шляхтов В.А. Двигателестроение, 1993, N 2-3, с.45-60.

Российский научный центр
"Прикладная химия"
г.Санкт-Петербург

RUSSIA'S CATALYST NEEDS AND DEVELOPMENTS AND DEPLOYMENT OF NEW TECHNOLOGIES

V.N.Parmon

Boreskov Institute of Catalysis Novosibirsk, 630090, the Russian Federation

The former Soviet Union had a developed chemical industry and thus consumed a large amount of catalysts. So, at the end of 1985, the fSU manufactured 230 types of heterogeneous industrial catalysts of the total value ca. 0.8 - 1.0 BIL. USD, which was comparable with the catalysts market in the West Europe (1.0 BIL. USD) and the USA. (ca. 1.5 BIL.USD). One should mention that in contrast to the Western catalysts market, a large sector of the catalysts market of the fSU (as well as in Russia today) for until now was totally absent that for cleaning automobile emissions.

In spite of international experience, in the fSU the catalysts manufacturing industry was not separated into specialized companies and was located, as a rule, as numerous accessory facilities at the main refineries, chemical or petrochemical producers. According to estimations of the Informational Center of MNTK 'Katalizator', in 1990 in the former Soviet Union industrial catalysts were manufactured by 74 industrial plants, these catalysts being used by more than 250 refineries, chemical and petrochemical plants. The development of new industrial catalysts was performed by more than 80 industrial plants and research organizations, including those of the USSR Academy of Sciences, universities, etc.

At the end of 1985, the main organizations and industrial plants engaged into the development and commercialization of new industrial catalysts were involved into the Interministerial Scientific - Technological Complex (MNTK) 'Katalizator' ('Catalyst') which, up to the dissolving of the USSR at 1991, served as a huge R&D corporation, specialized in the field of industrial catalysts. MNTK "Katalizator" has united 25 academic and industrial research organizations, as well as industrial plants of all the chemical and some metal-processing ministries of the former USSR. Most of the members of MNTK "Katalizator" are located in the territory of the current Russian Federation. The Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, (belonging to the Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences), was chosen to be a head unit and coordinator of this MNTK.

The main idea of creation of MNTK "Katalizator" was to accelerate development and commercialization of the newest generations of Soviet industrial

catalysts. The program had two goals: first of all, to accelerate substitution of existing Soviet catalysts with their more efficient newest generations and, secondly, diminish the need to import some industrial catalysts.

The second goal had two reasons: (i) to cease the hard currency losses of the government of the USSR (according to the practice of that time, the catalysts were imported using the centralized budget of the USSR), and (ii) to make the Soviet chemical and petrochemical industry more independent of Western countries, especially in directions of strategic importance.

The situation with the industrial catalysts in the former Soviet Union at the beginning of the operation of MNTK "Katalizator" and after five years is shown in Tables 1 and 2. In the Tables, only chemical and petrochemical ministries are shown, the catalysts being produced and consumed in much smaller amounts by the ministries of medical industry and some other ministries as well, including catalysts for hydrogenation of fatty oils in the food industry.

It is seen from the Tables that the catalysts manufacturing industry has really achieved a serious impetus in the last six years of the existence of the USSR and was nearly ready to satisfy all internal needs of the USSR preparation to compete in some fields with the Western catalysts manufacturing in industry.

An important role here was played by MNTK "Katalizator" headed by the Boreskov Institute of Catalysis. By the end of 1990, MNTK "Katalizator" had developed 190 new industrial catalysts, catalysts' carriers as well as new catalytic processes. 43 of them were already employed by the Soviet chemical industry, while 60 were totally ready to commercialization in industry. The development of 57 types of new catalysts attained the stage of pilot tests or production, the laboratory scale research was finished for 30 extra types of catalysts. Providing substitutes for the imported catalysts, 8 types of new catalysts was already commercialized by the industry and 18 types were totally ready to the commercialization.

Thus, at the beginning of nineties, the Soviet catalysts manufacturing industry was ready to solve the main existing problems of that time, especially for supplying Soviet refineries as well as chemical and petrochemical industries with a needed amount of the various kind of high-quality aluminas-based catalysts and supports, the deficiency in which was estimated to be of the order of 10,000 t tons per year. An original Soviet technology as also developed for large-scale

Table 1. Production of heterogeneous catalysts in the former Soviet Union at the beginning of 1986.

Scale of production and the number of catalysts produced or developed	Ministry of Chemical Industry	Ministry of Oil Processing and Petrochemical Industry	Ministry of Fertilizers	Total for these three ministries
The number of the manufactured catalysts and catalysts' carriers	84	94	52	230
Total scale of the catalysts manufacturing, thous. of tons pro year	5.1	142	36.6	183.7
The number of catalysts planned to be developed till 1990 for the internal use	42	29	23	94
The number of catalysts imported from the western countries which should be substituted by the soviet-made	25	7	2	34

Table 2. Production of heterogeneous catalysts in the former Soviet Union at the middle 1990.

Scale of production and the number of catalysts produced or developed	Ministry of Chemical and Oil Processing Industry*	State's Association "Agrokhim"***	Other ministries	Total
The number of the manufactured catalysts and catalysts' carriers	175	58	-	33
Total scale of the catalysts manufacturing, thous. of tons pro year	130.4	38.4	-	68.8
The number of new catalysts which were developed for the needs of the ministries in period of 1986-1990,	113	40	26	74
- including those developed by MNTK "Katalizator"	73	25	26	24
The number of imported catalysts for the substitution	33	4	-	7
The number of catalysts developed for substituting the imported catalysts in years 1986-1990,	26	4	-	0
- including those developed by MNTK "Katalizator"	19	4	-	3

* United, formerly separated Ministries of Chemical Industry and Oil Processing and Petrochemical Industry

** Former Ministry of Fertilizers

production of honeycomb catalysts for cleaning the exhaust gases of thermal power plants from NOX, etc.

Some of new commercialized Soviet catalysts appeared to be more efficient than their Western counterparts, e.g. the catalysts for oxidation of sulfur dioxide, production of polyolefines, etc. There was also a strong cooperative effort to assist some plants of the military industry needed conversion in order to be ready to reach fast commercialization of new catalyst production.

Under close supervision was the last serious problem of the Soviet catalyst-manufacturing industry - that is, its large-scale supply of quality reagents and of specialized machinery for the catalyst manufacturing. There were no serious problems with precious metals like Pt or, especially, Pd, Ru, Rh, for their wide use in catalysis occurred in the FSU that time.

Indeed, the dramatic changes in the former Soviet Union, which took place in the last three years, was a serious concern within the Soviet catalyst manufacturing industry too. The Soviet Unions appeared to be divided into 15 independent countries, the main facilities for industrial catalyst manufacturing appeared to be located mostly on the territory of the Russian Federation, while only a few facilities have rested in Ukraine, Belorussia, Armenia, Aserbaidzhan, and Uzbekistan. The same appeared with the catalysts' R&D organizations, the facilities needed for development of industrial catalysts rested mostly in the Russian Federation, and only a few facilities appeared to be in Ukraine. The other independent states have mostly teams experienced in academic research rather than in development of technologies for catalyst manufacturing. On the other hand, a very powerful oil processing and/or chemical industry still exists and operates in many independent states, especially in Belorussia, Kazhakhstan, Ukraine, and the states of Middle Asia.

Now it is not possible to foresee the neighbouring future of the catalyst manufacturing industry in the former Soviet Union and even in the Russian Federation. This is because of the current deep depression in economics, as well as the very rapid privatization and structural changes in chemical industry due to change in the consumers market, as well as in the sources of raw materials, their prices, etc. However, at least for the Russian Federation, one can foresee a stabilization of the catalyst manufacturing industry and further improvement of the catalyst market. After two years (1992 - 1993) of a virtual standstill in the consumption and reloading of the catalysts at existing chemical facilities, an increased interest to consume new and more efficient catalysts is now evident.

Correspondingly, many of the catalyst manufacturing factories are trying to improve the technology of catalyst production by utilizing licenses, mostly of Russian inventors. Many catalyst or adsorbent producing factories try to totally change the nomenclature of their products looking for possible partners, mostly from the Russian R&D organizations. There is also a big interest of some foreign companies, like Haldor Topso, to create joint ventures for production of catalysts on the existing Russian facilities.

Fortunately, the main Russian R&D organizations dealing with development of industrial catalysts appeared to have been stable during the period of stagnation and have survived satisfactorily. So, there are in force most of the Russian members of MNTK "Katalizator", primarily the Borekov Institute of Catalysis, SKTB of Catalysts of the former Ministry of Chemical Industry (also in Novosibirsk), R&D Institute of Petrochemical Processing in Moscow ('VNIINP' of the former Ministry of Oil Processing and Petrochemical Industry) as well as Novomoskovsk Division of the State R&D Institute of Nitrogen Industry in Novomoskovsk, Tula District ('NF GIAP' of the former Ministry of Fertilizers). The main loss in the specialized Russian R&D facilities appear to be a current reduction in the work of the Petrochemical R&D Institution "GrozNII", located in the very hot point of Russia - namely in Chechnya.

As to MNTK "Katalizator" itself, being based mostly on the R&D potential of the Borekov Institute of Catalysis, it operates now as a nucleus of a rapidly growing new Russian chemical corporation, specializing in the development of the newest generations of catalysts and catalysts' carriers as well as catalytic technologies. So, in spite of the deep economic depression in the country, for the last two years MNTK "Katalizator" has created three big industrial facilities for production of high-silica zeolites (in city Novosibirsk), catalysts on the base of the newest artificial carbonaceous carrier of the 'Sibunit' type (in city Bijsk, Altaj District), as well as copper-containing coprecipitated catalysts (in Kazakhstan). Close to commissioning, are big semi-industrial facilities with flexible technological lines for oxides catalysts manufacturing as well as for production of "Sibunit" carbonaceous carrier (in city Omsk, Siberia). Under license of the Borekov Institute of Catalysis, reconstruction of the some Russian facilities specializing in production of catalysts for oil processing is underway. There is also a large portfolio of other innovations of the Borekov Institute of Catalysis in the field of industrial catalysis, which are prepared for rapid commercialization either in the Russian Federation or abroad.

According to estimations of numerous experts, the main advances in the Russian school of industrial catalysts lie mostly in the field of a deep fundamental research which accompanies the creation of modern heterogeneous catalysts. This is so because if it was possible to spend much more money for fundamental research in the Soviet style of work than it is done by typical Western catalysts manufacturing companies. As a result, some principally new technologies for catalyst preparation have been developed that are still unknown in the West. As an example, one can mention the technologies of preparation of cesium-free catalysts for the sulfur dioxide oxidation at the extremely low temperatures, of activation of aluminas in fluidized bed of catalysts, of very efficient and ecologically safe electron-beam pretreatment of hybbsit and kaolin for further use in catalyst synthesis, an electron-beam assisted preparation of the iron-oxide catalysts for ammonia synthesis, etc. A technology of continuous non-stop production of zeolites, including those of ZSM-5 type has also been tested. Recently, original nontoxic efficient heterogeneous catalysts for the alkylates production were developed and are being discussed for commercialization in Russian oil refineries.

One of the most advanced developments of the Russian school of the industrial catalysts manufacturers is, indeed, the creation of a unique artificial porous carbonaceous material which was named "Sibunit" (the Russian abbreviation from "Siberian Carbonaceous Material"); this pure carbonaceous and non-pyroformic material possesses a well controllable porous structure together with mechanical strength typical for the most stable porous aluminas, thus allowing the preparation of extremely mechanically stable catalysts adjusted to the particular reaction conditions and with catalytic activity several times higher than usual. An additional very important advantage of this material is the possibility to mold it as spheres or microspheres adjusted to slurries, or even to make porous carbonaceous honeycomb carriers. The advantages of the "Sibunit"-based catalysts are recognized by most of the Russian consumers of catalysts based on conventional active carbons, and one can now expect a total change of the Russian market of such catalysts in favour of "Sibunit". The successful industrial tests were performed for new nontraditional use of these noncarcinogenic catalysts for hydrogenation of fatty oil in food industry, the quality of the margarine produced appeared much better in comparison with that produced with the use of conventional nickel catalysts. One should expect a good future for the "Sibunit"-based catalysts not only on the industrial market of Russia, but also abroad.

Many of the newest basic chemical technologies developed at the Boreskov Institute are now known worldwide. Among them are 'REVERSE-process', technologies of incineration in the fluidised catalyst bed and many others. More than 30 per cent of all the new catalysts and technologies developed by the Institute serve for the protection of the environment. These technologies are widely used in Russian industry and a number of large Western companies have bought licenses to use them.

Information on all the catalysts and catalytic technologies of the former Soviet Union countries as well as on the Soviet market in the field is stored at the MNTK "Katalizator" centre or information.

The Boreskov Institute of Catalysis and its partners are among those research organizations in Russia which are successfully responding to new conditions caused by Russian reforms. The Institute has founded more than ten affiliated companies which are successfully commercializing the new technologies of the Institute into Russian and foreign industries. In addition, the Institute cooperates with a number of foreign research institutions and companies. The leading Russian scientists have already accepted the way of thinking and working style needed for Western business.

The above short overview on the Russian R&D capacity in the field of industrial catalysts and the catalyst manufacturing industry allows one to draw conclusions about the Russia-West collaboration using the newest Russian technologies in the West, and improving Russia's existing catalysts-manufacturing industry of Russia for satisfying needs. Moreover, overcoming the economic depression in the Russian Federation will obviously open the needs in a rapid reconstruction and enlargement of the oil- and gas-processing chemical industry in West Siberia, (that was planned yet by the government of the FSU for the nineties). This should be accompanied by a nearly 20% rise of capacities of the catalyst manufacturers. Consequently, this also will create an opportunity collaboration with the Western catalyst manufacturers and investors. Taking into account the entry of Russia into the World Market resulting (as a byproduct) in the appearance of a whole new generation of very aggressive and talented Russian businessmen, one can expect their rapid penetration into the world market of catalysts .

English-language literature with short overviews on the Russian research and business activity in the field of catalysis

1. J.A.Thomas and K.I.Zamaraev (Eds), Perspectives in Catalysis, Blackwell: L., 1992.

2. V.N.Parmon and S.P.Kildyashev, Catalysis: a new commercial age. In: Chemical Processing Technology International, 1993.

КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Проблемы приготовления и активации

Т.М.Юрьева

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск

Катализатор синтеза метанола при низком давлении является одним из самых интересных объектов исследования. Состав этого катализатора известен - оксиды меди, цинка и алюминия или хрома- однако получить высокоэффективный катализатор доступно немногим.

Формирование катализатора протекает в два этапа - приготовление оксидных соединений и получение восстановленной формы катализатора при активации водородом и воздействии реакционной смеси. Оба этапа определяют свойства катализатора: если на первой стадии не будет получен необходимый оксид или смесь оксидов, то при активации не будет возможности получить активный катализатор, однако активный начальный состав может не привести к получению катализатора высокого качества, если не выполнены необходимые условия активации.

Вопросам формирования катализатора синтеза метанола уделяется большое внимание. В литературе имеется большое число работ, посвященных исследованию обеих стадий формирования, но поскольку оба этапа сложны для экспериментального исследования, полученные результаты в настоящее время трудно объединить - они представляются даже противоречивыми.

Сложность экспериментальных исследований формирования катализатора на первом этапе связана с тем, что проявляет высокую активность только катализатор, полученный при относительно невысоких температурах, когда он слабо окристаллизован. В этом случае катализатор трудно исследовать методами рентгенографии. Методами электронной спектроскопии катализатор изучать сложно в связи с высоким содержанием меди.

Изучение формирования на 2-м этапе - при активации H_2 и реакционной смесью - сложно хотя бы потому, что требуется применение методик "in situ". Сложность проблемы каталитического синтеза метанола можно видеть из того факта, что до сих пор обсуждается путь синтеза метанола - происходит

ли синтез метанола гидрированием CO или CO₂. Получено много данных в пользу гидрирования CO₂. Очевидно, что эти данные свидетельствуют об особой роли CO₂ в каталитическом синтезе метанола и подчеркивают необходимость рассмотрения воздействия CO₂ на формирование катализатора.

Результаты исследований в перечисленных направлениях исключительно интересны для развития теории катализа, однако они не менее важны для выбора технологии приготовления катализатора и выбора условий активации катализатора и его эксплуатации.

В настоящем сообщении будет сделана попытка рассмотреть все эти вопросы на основе результатов различных авторов, опубликованных в литературе, и данных, полученных в последнее время в Институте катализа. В Институте катализа занимаются изучением формирования оксидных катализаторов синтеза метанола в течение ряда лет, применяя различные физико-химические методы. Далее приведены имена моих коллег, совместно с которыми выполнены исследования по проблеме каталитического синтеза метанола: д.х.н. Л.М.Плясова, д.х.н. В.Ф.Ануфриенко, к.х.н. Т.П.Минюкова, к.ф.-м.н. Г.Н.Кустова, к.х.н. В.И.Зайковский и научные сотрудники: Т.А.Кригер, О.В.Макарова, А.В.Зиборов, Г.Г.Волкова.

Прежде всего интересно рассмотреть фазовый состав соединений, которые необходимо получить на стадии осаждения. В литературе высказано несколько мнений, анализ которых, на наш взгляд, позволяет сделать вывод, что активный катализатор может быть получен терморазложением совместных медь-цинк-алюминиевых (-хромовых) гидроксокарбонатов. В медь-цинк-алюминиевой (-хромовой) системе с отношением компонентов, характерным для катализатора синтеза метанола, гидроксокарбонаты представлены двумя типами: со структурой гидродинкита или аурихальцита и со структурой гидроталькита.

Значительно сложнее сделать вывод о составе активного катализатора после термообработки. Известно, что активный катализатор получается после прокалки при температурах не выше 450°C. Относительно низкие температуры термообработки катализатора необходимы, по-видимому, по

двум причинам: во-первых, известно, что с увеличением температуры уменьшается величина поверхности, и, во-вторых, получено много данных об изменении фазового состава катализатора при более высоких температурах.

В литературе высказано мнение об образовании совместных оксидов меди-цинка-алюминия (хрома) на основе структуры оксида цинка и рассматриваются несколько вариантов механизма образования этих оксидов. Сложность в понимании образования твердого раствора состоит в том, что, как известно, в хорошо окристаллизованном оксиде цинка ионы Cu^{+2} растворяются не более 1% ат. Это объясняется высокой энергией предпочтения ионов меди к искаженной октаэдрической координации кислородом, тогда как в оксиде цинка ионы цинка имеют тетраэдрическое окружение кислородом. Поэтому некоторыми авторами рассматривается образование твердого раствора в результате перехода в восстановительной среде ионов меди в состояние Cu^{+1} , для которых характерна иная координация кислородом. В то же время опубликована серия работ, из которых следует, что для оксидов меди, цинка и алюминия (хрома) в области температур ниже $400\text{-}500^\circ\text{C}$ образуются анионно-модифицированные оксиды, из структур которых полностью удалены анионы гидрокарбонатов - OH^- , CO_3^{2-} . Ранее были получены данные о различном содержании примесных анионов в различных модификациях оксида алюминия. В последнее время показано, что структурные изменения оксида алюминия в зависимости от температуры получения оксида связаны с изменением содержания примесных анионов. Для оксидов переходных металлов образование анионно-модифицированных оксидов было показано в работах Института катализа. Цикл исследований в этом направлении позволил сделать заключение, что анионно-модифицированные оксиды - это класс соединений, устойчивый в определенной области температур.

Получение обычных оксидов из гидроксидов или гидроксосоединений происходит через образование и разложение анионно-модифицированных оксидов. Структура различных анионно-модифицированных оксидов может

существенно отличаться от структуры истинного оксида, как это имеет место, например, для оксидов алюминия: γ - Al_2O_3 представляет собой шпинель и α - Al_2O_3 -корунд. Но в случае цинка структуры анионно-модифицированного оксида и истинного оксида отличаются мало, однако достаточно для значительного увеличения растворимости ионов меди благодаря размещению ионов меди в дефектах структуры за счет примесных анионов. Введение алюминия увеличивает концентрацию примесных анионов, тем самым увеличивая растворимость ионов меди. Подобную зависимость растворимости оксидов от концентрации примесных ионов, регулируемой химическим составом, наблюдали ранее для медно-магниево-оксидной системы. Известно, что в этой системе образуется ограниченный ряд твердых растворов на основе MgO до 20% ат. меди. Для анионно-модифицированных оксидов наблюдается непрерывный ряд твердых растворов. При этом по мере увеличения содержания магния структура оксида меди изменяется до кубической при содержании меди 45-50% ат.

В последнее время в Институте катализа получены данные, которые позволяют рассмотреть механизм перехода медь-цинк-алюминиевых гидрокарбонатов со структурами аурихальцита и гидроцинкита в твердые растворы на основе оксида цинка.

Воздействие водорода и реакционной смеси на катализатор исследовалось многими авторами и полученные результаты представляются противоречивыми поскольку, например, показано, что в восстановительной среде наблюдается образование металлической меди и в то же время получены данные о пропорциональной зависимости активности от концентрации меди в твердом растворе на основе оксида цинка. Данных о форме активации водорода немного, некоторые авторы предполагают активацию водорода на поверхности оксида цинка.

За последнее время в Институте катализа выполнены исследования по взаимодействию медь-цинк-алюминиевого и медь-цинк-хромового оксидов с водородом и взаимодействием восстановленных форм этих оксидов с оксидами углерода. Эти результаты, на наш взгляд, позволяют обсудить механизм образования активной формы катализатора синтеза метанола, что и будет сделано в докладе.

Полученные результаты позволяют констатировать, что введение катализаторов в качественный коксовый уголь марки К2 не дает положительного эффекта. Напротив, менее качественный, но и менее дефицитный гавсый уголь в присутствии определенных каталитически активных добавок дает прочный кокс, зачастую превосходящий по механическим характеристикам кокс из угля К2.

Неработанные укрупненные партии катализаторов на основе коксовой пыли были испытаны в производственной лаборатории Красноярского алюминиевого завода в процессе получения анодной массы по принятой методике (ТУ 48-5-80-86). Установлено, что характеристики лабораторных анодов существенно улучшились в присутствии катализаторов. Так, для каменноугольного пека с добавкой KI прирост механической прочности составил более 10% отн. Улучшились также такие важные показатели, характеризующие гавотармическую устойчивость и расходный коэффициент анода, как: окисляемость и осыпаемость. При этом удельное электросопротивление снижилось примерно на 6%, что также способствует улучшению экономических показателей процесса производства алюминия.

Применение катализаторов позволяет также улучшить экологические показатели производства углеродных изделий. Результаты измерения содержания бенз(а)пирена в продуктах производства самоспекающихся анодов в присутствии различных катализаторов показали, что наибольший эффект был достигнут при использовании катализатора KI. Его применение позволило снизить выделение бенз(а)пирена примерно в 7 раз, по сравнению с традиционным процессом.

2. Получение углеродных восстановителей, облегоренных твердых топлив и сорбентов из бурого угля и лигнина

Перспективным направлением использования низкокачественных бурых углей является производство буроугольного полукокса на месте их добычи. Полукокс может широко использоваться в качестве восстановителя в металлургическом производстве, как сырье для газификации. В брикетированном виде он является хорошим бытовым топливом.

В работах М.Л.Щипко и др. [4-5] разработан метод автотермического пиролиза КАУ в псевдоожиженном слое катализатора окисления. Его принцип заключается в пропускании пылящего угля сквозь предварительно разогретый псевдоожиженный слой катализатора. Частицы угля при этом нагреваются, сушатся, выделяют летучие

Таблица I.

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОКСА

Состав смеси, %	Выход класса+ 40 мм, %	П 25, %	П 10, %
K2	-	73.0	18.2
Г6+IOЖТ1	87.0	66.4	14.7
Г6+IOЖТ2	92.9	67.3	12.4
K2+IOЖТ1	образуется непрочный кокс		
K2+IOЖТ2	49.7	0	66.4
Г6+IOЖТ3	87.1	51.3	11.2
Г6+IOЖТ4	92.0	74.3	11.6
Г6+IOЖТ5	89.7	80.0	9.0
Г6+IOЖТ6	90.6	74.7	11.9
Г6+IOЖТ5+10%тетралин	88.2	78.2	8.6
Г6+IOЖТ1+5%шлам	91.7	85.2	7.4
Г6+IOЖТ2+5%шлам	93.0	77.4	9.9
Г6+IOЖТ3+5%шлам	91.3	79.2	8.1
Г6+IOЖТ4+5%шлам	89.4	75.5	14.0
K2+IOЖТ2+2%шлам	образуется непрочный кокс		
K2+IOЖТ2+тетралин	образуется непрочный кокс		

Примечание: Содержание шлама дано в расчете на чистое железо по отношению к сухой массе катализатора.

вещества. Последние окисляются на поверхности катализатора с выделением значительных количеств тепла. Таким образом, процесс осуществляется непрерывно и в автотермическом режиме. Благодаря этому отпадает необходимость в рециркуляции теплоносителя, сокращаются теплозные потери. Снижение металлоемкости по сравнению с ранее известными технологиями составляет 3-4 раза. Поскольку летучие вещества выгорают в момент их выделения, в данной технологии нет побочных продуктов - смол и горючих газов. Данная технология позволяет регулировать свойства получаемых твердых продуктов в широком диапазоне. За счет изменения технологических параметров можно получить термоуголь (облагороженное энергетическое топливо), полукокс (восстановитель для металлургии), а также гамму промежуточных продуктов.

Интенсивность тепловыделения в присутствии катализатора значительно выше, чем в кипящем слое инертного материала. Технология процесса отработана на пилотной установке с производительностью до 200 кг угля в час. Твердые продукты автотермического пиролиза бурого угля успешно прошли опробование в качестве облагороженного энергетического топлива и добавки к шихтам для коксования.

Необходимость утилизации выбросов промышленных предприятий и высокая стоимость углеродных сорбентов для этих целей служат стимулом для разработки новых способов их получения. Использование дешевого сырья в сочетании с простыми техническими решениями по его переработке позволяет получать сорбенты с минимальными затратами. А это, в свою очередь, дает возможность использовать сорбент без регенерации и существенно расширить масштабы сорбционных методов очистки.

Один из наиболее простых в технологическом отношении способов термоактивации пылевидного сырья заключается в его термообработке в псевдоожиженном слое катализатора окисления. В отличие от технологии получения облагороженного твердого топлива, процесс производства углеродных сорбентов включает стадии активации полукокса. В зависимости от вида сырья и требований к конечному продукту активация может осуществляться либо в том же аппарате, что и карбонизация, либо на дополнительном оборудовании.

Типичные режимы и характеристики продуктов, полученных из бурого угля при совмещении процессов карбонизации и активации в одном аппарате представлены в табл.2.

В исследуемом процессе на первой стадии (в нижней части аппарата) за время около 0.3 с под воздействием теплового удара из лигнина формируется высокопористый и высокореакционный полукокс. Затем в верхней части аппарата полукокс подвергается за время 1-2 с частичной газификации, способствующей дальнейшему развитию микро- и мезопористой структуры. В целом, за время около 3 секунд получается сорбент с общей пористостью до 0.6 см³/г, удельной поверхностью более 400 м²/г, способный поглощать за короткое время около 900 мг/г нефтепродуктов.

В России на гидролизных заводах при производстве белковых дрожжей, этилового спирта, фурфурола и его производных из растительного сырья образуется до 3,5 млн. тонн в год гидролизного лигнина. Отходы лигнина являются хорошим сырьем для получения углеродных сорбентов методом термообработки в псевдоожиженном слое катализатора окисления.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ИЗ БУРОГО УГЛЯ

Наименование параметров	Обозначение режимов			
	I	2	3	4
Расход угля, кг/ч	29.1	38.4	27.8	58.7
Расход воздуха, м ³ /ч	52.8	51.6	52.2	96.4
Расход пара, кг/ч	10.8	18.6	10.8	18.6
Расчетное время обработки лигнина, с	0.42	0.30	2.59	1.21
Содержание золы, %	29.6	30.4	43.2	18.9
Содержание летучих веществ, %	8.6	9.7	6.1	6.4
Пористость, см ³ /г	0.41	0.23	0.39	0.61
Объем микропор, см ³ /г	0.15	0.09	0.13	0.19
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	190	127	402	419
Поглощение нефтяных порудтов, мг/г	426	332	914	894

Характеристики процесса термообработки гидролизного лигнина Красноярского БХЗ в кипящем слое оксидного Al-Si-Cl катализатора представлены в табл.3.

Отработана технологическая схема, включающая скоростной автотермический перолиз, паровую активацию и водную отмывку, которая обеспечивает получение достаточно качественных углеродных сорбентов из гидролизного лигнина с выходом 15-19% в расчете на сухой лигнин.

Таблица 3.

РЕЖИМЫ АКТИВАЦИИ ЛИГНИНОВОГО УГЛЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛУЧАЕМЫХ СОРБЕНТОВ

Наименование параметров	Обозначение режимов		
	I	2	3
Параметры активации:			
- температура, °С	780	780	780
- время, мин	15	20	30
- отношение пар/уголь, кг/кг	1.17	1.55	2.44
- выход сорбента. % к углю	68	61	53
- то же к сухому лигнину	19.1	17.1	15.0
Характеристики конечного продукта:			
- содержание воды, %	8.2	11.4	10.6
- суммарная пористость, см ³ /г	1.98	2.47	2.90
- сорбционная активность:			
- по воде, %	53.2	67.3	82.5
- по метиленовому голубому, мг/г	47.2	118	183

3. Получение левулиновой кислоты из отходов древесины.

Каталитические процессы широко применяются в гидролизной промышленности, в частности, для получения фурфурола [6]. Одним из наиболее ценных органических продуктов, получаемых при каталитических превращениях гексозаноодержащего сырья, является ацетилованная или левулиновая кислота. На ее основе получают вещества, обладающие свойством тонизировать сердечную деятельность, препараты, препятствующие свертыванию крови, ароматические добавки, используемые в парфюмерии, вещества для синтеза фенольных и полиэфирных смол, растворители различных полимеров и многие другие.

В работах А.Д.Воронова и др. [7-8] предложен способ получения левулиновой кислоты из древесины мясоядных лиственных пород и целлюлозы. Экспериментально доказано, что образование левулиновой кислоты из гексозаноодержащего сырья протекает по схеме:

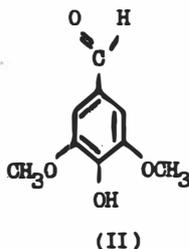
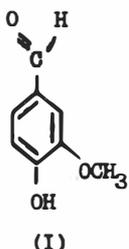


На укрупненной лабораторной установке с объемом реактора 2,0 л исследованы закономерности образования левулиновой кислоты при вариации природы используемого кислотного катализатора, его концентрации в сырье, температуры, гидромодуля и продолжительности процесса. Найден условия и оптимизирован процесс получения левулиновой кислоты с выходом 50-60% от теоретически возможного (до 35% от исходного сырья).

Предложен эффективный способ получения левогликозенона из глюкозы - продукта кислотного расщепления гексозанов древесины с выходом до 45%. Используя левогликозенол в качестве исходного сырья, показана возможность получения левулиновой кислоты с выходом 80%, и производных гидроксиметилфурфузола с выходом до 94%. Отработаны экстракционные методы извлечения левулиновой кислоты и левогликозенона из реакционной массы. Найден селективные экстрагенты для извлечения левулиновой кислоты и левогликозенона с коэффициентами распределения для левулиновой кислоты - 14,0, для левогликозенона - 730. Предложен эффективный способ раздельного извлечения левулиновой кислоты и левогликозенона из их смеси в водных растворах. Отработан процесс очистки левулиновой кислоты с получением товарного продукта чистотой 99,6%.

4. Получение ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья.

Окисление лигнинов листовых пород дает смесь ванилина (I) и сиреневого альдегида (II) с суммарным выходом до 40-50 вес.%. Из лигнинов однолетних растений, наряду с (I) и (II), образуется также пара-оксибензальдегид (III).



Возможности применения ванилина в пищевой и фармацевтической промышленности общеизвестны. Сиреневый альдегид - перспективное сырье для производства триметоприма, бисептола и других

препаратов.

В мировой практике, а также в нашей стране, в промышленном масштабе освоен только процесс получения ванилина окислением лигносульфонатов молекулярным кислородом.

Наиболее селективно окисление лигнинов в ванилин и сиреневый альдегид нитробензолом (табл.4). Некаталитическое окисление кислородом дает значительно меньшие выходы альдегидов. Применение катализаторов позволяет повысить селективность образования ванилина приблизительно в 2 раза, однако нет сведений о промышленной реализации таких подходов.

Таблица 4.

ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИНОВ В ВАНИЛИН И СИРЕНЕВЫЙ АЛЬДЕГИД

№ пп	Образец лигнина	Окислитель, технология	Катализатор	Выход, вес. % на лигнин	
				Ванилин	Сиреневый альдегид
1.	Древесина норвежской ели	нитробензол	-	27,5	-
2.	Древесина ели	воздух	-	11,4	-
3.	Древесина ели	воздух	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	18,9	-
4.	Древесина осины	нитробензол	-	12,9	30,7
5.	Древесина осины	O_2	-	4,8	7,7
6.	Древесина осины	O_2	антрахинон	6,4	14,6
7.	Древесина осины	O_2	CuO	11	30
8.	Древесина осины				
9.	Сульфитный лигнин хвойных	нитробензол	-	16,5	-
10.	Сульфитный лигнин хвойных	воздух (Сясь ЦБК)	-	3,5-4,5	-
11.	Сульфитный лигнин хвойных	воздух (Molsanto)	Cu	10	-
12.	Сульфитный лигнин хвойных	O_2	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	14,2	-
13.	Сульфитный лигнин лиственных	нитробензол	-	6,1	10,1

В работах В.Е.Тарабанько и др. [9] предложен эффективный метод получения ванилина и сиреневого альдегида каталитическим окислением лигнинов. Окисление нативного лигнина осиновой древесины в проточной установке в присутствии медных катализаторов может быть реализовано, по-существу, с селективностью нитробензольного окисления (табл.4). Суммарное содержание ванилина и сиреневого альдегида в реакционной массе достигает 7-8 г/л.

Окисление лигносульфонатов Сясьского ЦБК в присутствии гидроксиды меди позволяет получить выходы ванилина, близкие к результатам нитробензольного окисления (табл.5). Выход ванилина в расчете на лигнин в 3 раза превышает селективность окисления на Сясьском ЦБК, а скорость разрабатываемого процесса в 3-5 раз выше известной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки, грант ЭФО217.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Н.Кузнецов. Катализ химических превращений угля и биомассы, Новосибирск, Наука, 1990, 302 с.
2. Б.Н.Кузнецов, М.Л.Шоhipко, С.А.Кузнецова, В.Е.Тарабанько. Новые подходы в переработке твердого органического сырья, Красноярск, 1991, 371 с.
3. М.Yu. Ugay, M.L.Shohipko, N.D.Ruzayanova, B.N.Kuznetsov, A.I.Rubaylo, N.I.Pavlenko and E.D.Korniets, Fuel, 1994, vol.73, No.6, p.967.
4. B.N.Kuznetsov, M.L.Shohipko, N.A.Azhishohev and S.L.Gritsko, Fuel, 1987, vol.66, p.412.
5. B.N.Kuznetsov, P.N.Kuznetsov, A.G.Anahits, M.L.Shohipko. Catalysis: Theory to Practice: Proc. 9th Int. Congress on Catalysis, 1988, Ottawa, v.1, p.268.
6. Е.Ф.Моровов. Производство фурфурола: вопросы катализа и новые виды катализаторов, М.: Лесн. пром-сть, 1988, 198 с.
7. Б.Н.Кузнецов, А.А.Ефремов, Г.А.Слащанин и др. Химия древесины, 1990, № 5, с.51.
8. А.А.Ефремов, Г.А.Слащанин, Е.Д.Корниец, В.Н.Кузнецов. Химия древесины, 1990, № 5, с.57.
9. В.Е.Тарабанько, Н.В.Коропачинская, А.В.Кудряшев, Б.Н.Кузнецов Изв.РАН, сер.хим., 1994.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ.
НОВЫЕ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

В.И.Якерсон^а и Е.З.Голосман^б

^аИнститут органической химии им.Н.Д.Зелинского, Российская Академия наук, Ленинский проспект,47, Москва 117913, Россия

^бНовомосковский Институт азотной промышленности, Новомосковск, 301670, Россия

1. Промышленное производство предъявляет повышенные требования к катализаторам, используемым в различных процессах. Ужесточились требования к разработанным контактам в отношении их активности, селективности, времени пробега, механической прочности, экологии получения и эксплуатации. Новым направлением в решении этих задач является применение цементов на основе алюминатов кальция для создания гетерогенных катализаторов. Имеется несколько причин создания этого нового поколения цементосодержащих катализаторов.

а. Цементы, в соответствии со своим назначением, обладают высокой механической прочностью. Как известно, это свойство является необходимым требованием, предъявляемым к контактам, особенно при эксплуатации их в многотоннажных реакторах и в реакторах, работающих под давлением, а также при перевозке катализаторов и загрузке их в аппараты.

б. В высокотемпературных и экзотермических процессах эффективность контактов зависит от их термостабильности, а жаростойкость - одно из неотъемлемых свойств глиноземистого цемента.

в. В ряде процессов затраты на борьбу с коксообразованием могут превышать затраты на проведение самих каталитических процессов. Способы устранения или предотвращения зауглероживания многообразны, одним из них является введение добавок, в частности, в виде цемента.

г. Цементы и их компоненты обладают высокой реакционной способностью.

д. Потенциально цементы и продукты их обработки могут служить эффективными носителями.

е. Вовлечение цемента в сферу производства катализаторов позволило бы расширить сырьевые возможности приготовления промышленных контактов.

2. Алюмокальциевые контакты могут применяться как носители, катализаторы, адсорбенты. Источником их формирования являются высокоглиноземистые цементы типа талюма, ОВГЦ и их минеральные составляющие - моно- и диалюминаты кальция (соответственно CaAlO_4 , или CA , и CaAl_2O_7 , или CA_2 ; согласно принятым в химии цемента обозначениям, $\text{C} = \text{CaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$). Создание носителей, адсорбентов, катализаторов на основе глиноземистых цемента и их составляющих включает следующие этапы: а) обработка в водных средах в течение определенного времени и при определенной температуре для достижения определенной степени гидратации; б) термолит для превращения гидроалюминатов кальция и гидроксидов алюминия в безводные алюминаты кальция и оксид алюминия соответственно; в) извлечение кальция из структуры, уменьшение соотношения оксид кальция:оксид алюминия; г) разрушение гидроксидной и карбонатной пленок, возникающих при гидратации, для облегчения распространения процесса внутрь зерна; д) введение, в случае необходимости, кальция для создания специфических цементных структур.

Первой стадией процесса является гидратация: при повышенных температурах в результате гидратации образуется C_3AH_6 , при пониженных - C_4AH_{13} , C_2AH_8 и CAH_{10} (последние менее термодинамически устойчивы). Во всех случаях возникает $\text{Al}(\text{OH})_3$, способный или кристаллизоваться, или переходить в раствор. C_3AH_6 может образовываться и из исходных гидроксидных соединений кальция и алюминия. В ходе гидратации и старения протекают процессы превращения менее стабильных гидроксоалюминатов кальция в более стабильные.

Термолит продуктов гидратации приводит к образованию как кальцийалюминий-, так и кальций- и алюминийсодержащих соединений.

Наиболее существенным фактором, влияющим на протекание процесса гидратации, является температура. Однако, изменяя соотношение жидкость/твердая фаза и время гидратации, можно управлять

процессом. CA гидратируется быстрее, чем CA_2 , и степень гидратации цемента α определяется степенью гидратации CA_2 . Такую важную характеристику как α можно определить методами РФА, ДТА и ДТГ. Между величиной поверхности цементсодержащего носителя и катализатора, получаемого термоллизом гидратированного цемента, с одной стороны, и степенью гидратации, с другой, существует линейная связь. Удельная поверхность может возрастать с 2 до 230 м²/г, т.е. на два порядка. С помощью α можно регулировать удельную поверхность в широком диапазоне.

Разработан способ получения цементсодержащего носителя и адсорбента - галюмина. Для максимального развития поверхности необходимо интенсифицировать процессы гидратации по всему объему, разрушить блокирующий слой кальцийалюминиевых соединений. В результате двухстадийной обработки можно увеличить поверхность от 2 до 400 м²/г.

Электронномикроскопическое исследование указывает на образование блочной пористой структуры.

Разработаны двухкомпонентные системы $CA-Al_2O_3$ и $CA_2-Al_2O_3$, обладающие повышенной механической прочностью (100-140 МПа) при определенных соотношениях компонентов.

3. Цементы и их компоненты - алюминаты кальция, обладающие разнообразными свойствами, служат базой для создания эффективных каталитических систем, в основе формирования которых лежат реакции гидратации цемента и их взаимодействие с источником активного компонента - гидроксокарбонатами различных металлов. Отличительными особенностями механизма формирования таких контактов на цементной (алюмокальциевой) основе являются:

а) две общие реакции - гидратация цемента и обменная реакция цемента с гидроксокарбонатами металлов;

б) образование гидроксоалюминатов металлов с мольным отношением $MO/Al_2O_3 > 1$; переход гидроксоалюминатов при термоллизе в твердые оксидные растворы;

в) образование многофазной системы и сильное развитие поверхности;

г) извлечение кальция из цемента в виде карбонатов и гидроксоалюминатов кальция;

д) в случае введения источников двух металлов - образование смешанных гидроксокарбонатов, гидроксоалюминатов металлов и смешанных твердых растворов.

4. Формирование цинкцементных хемосорбентов-катализаторов протекает через образование гидроксоалюминатов цинка, цинкалюминиевой шпинели, кальцита, идентифицируемых методами ДТА, ДТГ, РФА, ИКС. Зависимость содержания всех трех фаз от состава проходит через максимум вследствие протекания реакций между компонентами системы. Высокая реакционная способность СА по сравнению с СА₂ приводит к большему связыванию цинкового компонента в первом случае. За развитие поверхности ответственны два процесса: гидратация цемента и реакция его с источником цинка. С увеличением содержания оксида цинка общий объем пор растет за счет широких пор. Замена части СА или СА₂ на Al₂O₃, т.е. использование смешанного носителя, позволяет регулировать взаимодействие оксида цинка с носителем, так как связь ZnO-СА прочнее, чем ZnO-Al₂O₃. При термообработке протекают процессы вначале разложения гидроксоалюмината цинка в твердый раствор, а затем упорядочения твердого раствора и кристаллизации шпинели. Механическая прочность цинкцементных катализаторов достигает максимума (40-50 МПа) при средних содержаниях оксида цинка, т.е. в условиях интенсивного протекания реакции взаимодействия цемента с источником цинка. Даже при очень высоком содержании ZnO (95%) запас прочности цемента достаточен, чтобы обеспечить высокую механическую прочность.

Цинковые контакты весьма активны в процессах тонкой сухой очистки технологических газов от сероводорода и меркаптанов. Установлена связь активности цинкцементных катализаторов в сероочистке с составом и условиями формирования. Активной в реакции является свободная фаза оксида цинка, а не связанное состояние цинка; в частности, цинкалюминиевая шпинель в сероочистке неактивна. Сероемкость линейно растет с ростом концентрации оксида цинка. Связывание оксида цинка в гидроксоалюминат цинка приводит к ухудшению хемосорбционных и каталитических свойств.

На основе цементов создан цинксодержащий поглотитель марки ЦКА-2 (формованный), обладающий высокой прочностью, развитой поверхностью (70 м²/г) и высокой активностью.

5. Никельцементные катализаторы на всех стадиях формирования представляют собой многофазную систему. Уже на ранней стадии в результате химического смешения компонентов, а именно цемента и источника никеля (одновременно со смешением протекает реакция) возникают гидроксоалюминаты и карбонаты кальция, гидроксид алюминия и никельсодержащая фаза. Химические реакции, протекающие при смешении, сопровождаются образованием новых фаз, развитием и гидратацией поверхности. Кривые свойства (содержание новой фазы кальцита, появляющейся в результате обменной реакции, потери при прокаливании, удельная поверхность) - состав проходят через максимум. При средних составах в максимальной степени протекают реакции между компонентами, ведущие к сильному изменению фазового состава и развитию поверхности. При гидратации координация алюминия изменяется из тетраэдрической (Al_4) в октаэдрическую (Al_6), а при термоллизе вновь возникает Al_4 . Глубина взаимодействия зависит от дисперсности цемента и соотношения в нем $Ca:Ca_2$. Оба фактора влияют на гидратационную активность цемента. В результате термоллиза образуется неупорядоченный метастабильный твердый раствор оксидов никеля и алюминия, совершенствование которого идет по пути выделения оксида никеля. Повышенное кислотно-основное взаимодействие между кальциевой и алюминиевой составляющими цементов (в сравнении с системой оксид никеля - оксид алюминия) является одной из причин торможения шпинелеобразования. В этом состоит отличие никельцементных катализаторов от никельалюминиевых, которое позволяет использовать первые как при низких, так и при повышенных температурах. Электронномикроскопическое исследование указывает на наличие развитой пористой структуры, что подтверждает адсорбционные данные.

На основе цементов созданы катализаторы метанирования CO и CO_2 , позволившие решить целый комплекс задач: повысить механическую прочность, улучшить распределение никелевого компонента, увеличить термостойкость катализаторов, создать эффективную каталитическую систему по экологически щадящей, энерго- и ресурсосберегающей технологии.

Каталитическое метанирование (гидрирование) оксидов углерода позволяет осуществить полную (тонкую) очистку технологического газа (водорода и водородсодержащих газов) от CO и CO_2 , обеспечить защиту

окружающей среды, получение метана, и, наконец, создать способ синтеза заменителя природного газа.

Цементосодержащий катализатор НКМ-4(4А) обладает высокой механической прочностью (30-45 МПа), способен выдерживать перегревы до 650°C, обеспечивает тонкую очистку водородсодержащих газов от CO и CO₂ (до 5-10 ppm) при давлениях 2,0-30,0 МПа, температурах 180-450°C и объемных скоростях 3000-20000 ч⁻¹.

6. Развитая поверхность, хорошее распределение никеля, термостабильность и высокая механическая прочность послужили основой для использования никельцементных контактов в другом, но уже высокотемпературном процессе каталитического разложения (крекинга, диссоциации) аммиака. Последний представляет большой интерес с различных точек зрения: для получения восстановительных (защитных) атмосфер, для восстановления катализаторов, как источник водорода при хемотермической системе хранения. При атмосферном давлении равновесная концентрация остаточного аммиака (0,05-0,1%), что по порядку величины приемлемо для защитных атмосфер, может быть достигнута только при температурах выше 550°C. К катализаторам диссоциации аммиака промышленность предъявляет высокие требования: срок службы 2-3 года, область рабочих температур 600-950°C, содержание остаточного аммиака не более 0,05-0,1% при объемных скоростях по газообразному аммиаку 500-2000 ч⁻¹ и более; катализатор должен обладать большой механической прочностью и высокой термостабильностью в течение всего срока эксплуатации.

Использование цемента в качестве реакционноспособного компонента, вступающего в реакцию с источником никеля, наряду с введением других оксидных носителей типа оксида алюминия, позволяет получить контакты с хорошим распределением никеля, обеспечить его термостабильность, развитую поверхность и механическую прочность. Катализатор марки КДА-10(10А) характеризуется механической прочностью до 60-80 МПа, удельной поверхностью до 120 м²/г, способностью осуществлять процесс при температурах вплоть до 950°C; остаточная концентрация аммиака составляет 0,03-0,04%.

7. Для формирования медьцементной системы характерны общие закономерности: образование CaCO₃ в результате обменной реакции между цементом и источником меди, развитие поверхности, образование

механически прочной структуры. Кривые свойство - состав проходят через максимум. Образование CaCO_3 наиболее интенсивно протекает при средних составах. Взаимодействие компонентов катализатора между собой сопровождается сильным изменением фазового состава, приводящим к развитию поверхности. Вследствие многофазных превращений и появления высокодисперсных и крупнокристаллических фаз механическая прочность также зависит от состава и проходит через максимум.

Введение помимо меди в цементы еще одного компонента типа цинка, никеля, кобальта и др. открывает новые возможности приготовления контактов путем регулирования порядка введения компонентов.

На базе медьцементной системы разработаны катализаторы марки НТК-10 для гидрирования масляных альдегидов и продуктов гидроформилирования пропилена до бутиловых спиртов и катализаторы марки НКО для очистки технологических газов от кислорода, не содержащие металлов платиновой группы.

Катализаторы НТК-10 характеризуются большой механической прочностью (30-55 МПа), высокими термостабильностью (до 600°C) и производительностью (4000-5200 г/л ч), высокой конверсией альдегидов (99,4%). Эти катализаторы отличает также высокая селективность в гидрировании и большая сероустойчивость. Они могут также быть использованы в качестве катализаторов лобового слоя в конверсии CO водяным паром.

Катализатора НКО способны проводить гидрирование до 700°C; высокие механическая прочность (25-40 МПа) и термостабильность (до 800°C) позволяют использовать катализаторы в условиях перегрева, высоких исходных концентраций кислорода в газах и при повышенных давлениях (до 30 МПа); содержание O_2 в очищенном газе составляет 5-7 ppm.

8. Отличительными чертами цементсодержащих катализаторов являются:

- а) гибкая единая и экологически щадящая технология получения контактов;
- б) однотипные методы введения активных компонентов;
- в) общий способ получения - способ химического смешения, характеризующийся большой глубиной взаимодействия компонентов;
- г) большая механическая прочность;
- д) высокая термостабильность;
- е) высокая активность.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

Ю.И. Соловецкий, В.В. Лунин, П.В. Рябченко

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г.Москва

НПО "Экорт, Лтд.Ко", г.Белгород

1. Введение. В сообщении представлены возможности радиационно-термических (РТ) процессов в переработке дезактивированных катализаторов и сорбентов нефте- и газопереработки в целях: 1) регенерации; 2) утилизации с извлечением активных компонентов; 3) обезвреживания токсичных отходов каталитических производств в экологически безопасное состояние.

Радиационно-термическая обработка (РТО) дезактивированных гетерогенных катализаторов базируется на использовании в качестве основного рабочего инструмента ускорителей электронов, являющихся мощным источником специфической для традиционного катализа энергии. Облучение в пучке ускоренных электронов способно перевести многие реакции при регенерации или утилизации из термической диффузионно-контролируемой области в область протекания реакций по механизмам с участием промежуточных активных частиц.

Комплекс фундаментальных и прикладных исследований в этой области выполнен коллективом ученых Химического факультета Московского государственного университета (г.Москва) и фирмы "Экорт, Лтд.Ко" (г.Белгород).

2. Технологические аспекты процесса радиационно-термической технологии регенерации (утилизации) дезактивированных катализаторов.

Технология регенерации сокращает в 10-100 раз продолжительность обработки гранулированных материалов, обеспечивает сохранение структуры носителя за счёт управления температурным режимом процесса радиационно-термического отжига вредных примесей и надежного (до 20%) контроля.

РТО позволяет в течение 1-2 мин нагреть обрабатываемый материал в пределах температур 1300-1400К при одновременном воздействии тормозного рентгеновского излучения, что приводит к полному разложению токсичных органических загрязнений и переводу катализатора в экологически безопасное состояние. Например, очистка катализаторов и адсорбентов от соединений S и C происходит на воздухе, причем продолжительность обработки зависит от характеристик дезактивированного материала и составляет 1-15 мин. Принципиальная технологическая схема линии для высокотемпературной радиационно-термической обработки твердых материалов показана на Рис.1.

Отработанные катализаторы, выгруженные после эксплуатации, транспортируются в бункер для хранения перед обработкой (1). Бункер снабжен дозатором

(2). В верхней части бункера имеется устройство первичной очистки гранулированного материала. Дозирующее устройство служит для равномерной подачи дезактивированного катализатора транспортером (3) в устройство рассева (4). Устройство рассева производит разделение фракций обрабатываемого материала,

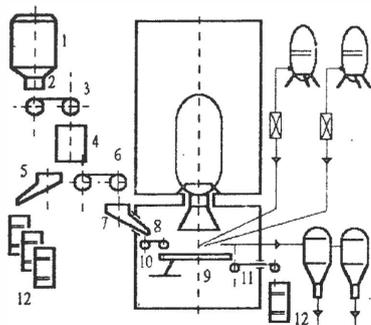


Рис.1. Принципиальная схема технологической линии РТ обработки гранулированных материалов.

выделяет целые гранулы необходимого размера, мелкую крошку и пыль. Пыль отбирается в накопительные ёмкости (12) для отправки на переработку. Материал для РГ обработки массой до 85-90% от исходного количества подается транспортером (6) через ввод в защиту (7) в зону облучения (8). В зоне облучения располагается устройство (9) по которому движется с определенной скоростью слой катализатора. Попадая в зону радиационно-термического воздействия, поток гранулированного

материала быстро разогревается до технологических температур, вызывающих окисление и радиолит загрязнения. Устройство (9) и транспортеры погрузки и выгрузки (10 и 11, соответственно) изолированы от внешней атмосферы камерой, позволяющей отобрать возникающие газовые потоки и направить их на дополнительную очистку. Камера снабжена газовыми затворами, предотвращающими выброс продуктов окисления и радиолита загрязнений в атмосферу. Транспортер (11) через вывод из защиты очищенные контакты поступают в накопительные ёмкости готовой продукции.

3. Физико-химические аспекты процесса РТ регенерации оксидных катализаторов.

Длительная эксплуатация катализаторов нефте- и газопереработки приводит к образованию на их поверхности углерод- и серасодержащих структур, кокса и продуктов уплотнения. Они вызывают блокировку активных центров, снижая активность катализатора. Эффект от использования РТО состоит в том, что радиационно-термическое воздействие ведет к практически полному разрушению и удалению образовавшихся в объеме и на поверхности каталитических систем C- и S-содержащих структурных групп. Одновременно снижается температурный порог протекания реакций регенерации. Степень очистки ряда дезактивированных катализаторов практически достигает 99,99%.

3.1. Удаление отложений углерода при РТ регенерации закоксированных катализаторов. Кинетика удаления углерода из алюмооксидного катализатора показана на Рис.2. Там же приведены данные убыли углерода в атмосфере, содержащей озон. Сравнение зависимости убыли углерода при традиционном отжиге и радиационно-термической обработке показывает, что при РТО наблюдается резкая интенсификация удаления углерода. По приведенным данным видно, что время, необходимое для уменьшения содержания углеродистых соединений в зерне катализатора при РТО в 2-3 раза меньше, чем при термической обработке и в присутствии озона в аналогичных температурных условиях. В случае электронно-лучевого облучения углеродистые соединения практически полностью удаляются

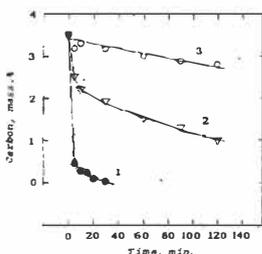


Рис.2. Кинетика удаления углерода для РТО (1), "озоновой" обработки (2) и традиционной термической регенерации (3).

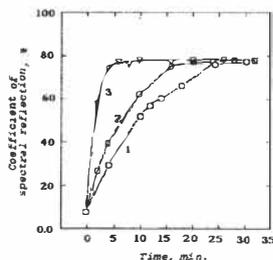


Рис.3. Зависимость коэффициента спектрального отражения от поверхности Al_2O_3 от времени РТО для трех температур: 1-670K, 2-870K, 3-1200K.

из гранул катализатора за 10-15 мин. Регистрация электронных спектров диффузного отражения от поверхности Al_2O_3 после РТО при различных временах и температурах (Рис.3) в области длин волн поглощения углерода подтверждает полную очистку поверхности носителя от кокса.

Более подробная научная и техническая информация о разложении и удалении кокса при РТО для широкого спектра каталитических систем охватывает практически все современные химические процессы и процессы газо- и нефтепереработки: Pt/ Al_2O_3 [1], катализаторов на основе Al_2O_3 [2,3], Co-Mo/ Al_2O_3 [4], Ni-Mo/ Al_2O_3 [5] (получение элементной серы при переработке газов, содержащих H_2S и SO_2), железооксидных катализаторов процесса прямого окисления сероводорода в серу [6]. Практически для всех катализаторов остаточное содержание углерода после облучения в режиме регенерации не превышало 0,01 мас.% (0,001 мас.% C и менее для радиационно-термической утилизации).

3.2. Удаление отложений серосодержащих соединений при РТО регенерации закоксированных катализаторов. Для многих типов катализаторов основной вклад в дезактивацию вносит отравление сернистыми соединениями. При РТО воздействии также наблюдается ускорение процесса радиолитического и удаления соединений,

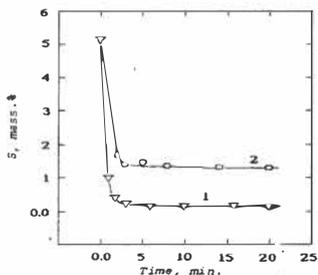


Рис.4. Кинетические кривые удаления S из зерен катализатора процесса Кларса: 1 - при облучении электронным пучком; 2 - при традиционной прокалке. Температура 873К

содержащих серу. Наиболее интенсивно протекает процесс на начальных стадиях обработки. Продолжение РТО вносит не столь существенный вклад в снижение концентрации S . Так при температуре 873К масса элементарной серы в зерне катализатора уменьшается на 80-90 % и затем продолжает медленно снижаться (Рис.4.). Такой характер кривых удаления серосодержащих соединений электронным пучком определяется различной формой соединений серы в зернах катализаторов. При радиационно-

термической очистке возможно избежать образования больших количеств сульфатов, проводя облучение в специально разработанных реакторах с контролируемой атмосферой инертного газа, не позволяющих накапливаться в поле излучения кислороду. Если же дезактивированный контакт изначально содержит сульфаты, их удаление может быть осуществлено облучением при температурах выше порога радиолитического сульфатов.

Таким образом, коренное отличие использования РТО состоит в том, что такая обработка позволяет в достаточно короткие сроки (порядка 10-20 мин) очистить поверхность катализатора от серы и получить оксидные системы с сохраненными характеристиками матрицы, пригодные для последующего использования, что невозможно в условиях традиционного термического обжига.

3.3. Влияние РТО на основные характеристики катализаторов, определяющее их технологическое применение.

3.3.1. Сохранение удельной поверхности каталитических систем после регенерации электронным пучком. РТО при регенерации может оказывать влияние на каталитическую активность систем через изменение величины удельной поверхности носителя только в том случае, если РТО обработка проводилась длительное время при температурах выше фазовых переходов материала матрицы.

Например, падение $S_{уд}$ при высокотемпературном и длительном облучении катализатора на основе оксида титана - результат фазового перехода анатаз - ру-

тил. Удельная поверхность высокотемпературной модификации TiO_2 значительно ниже и лежит в пределах $20-25 \text{ м}^2/\text{г}$.

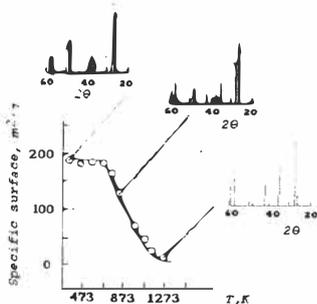


Рис.5. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ образцов носителя на основе TiO_2 от температуры РТО и их штрих-дифрактограммы. Время 3-20 мин.

области времен и температур РТ регенерации гарантируется полное сохранение величины исходной $S_{уд}$. Установлено, что достаточно сильный, но кратковременный перегрев гранул электронным пучком (например, 1-2 мин РТО $\gamma-Al_2O_3$ при

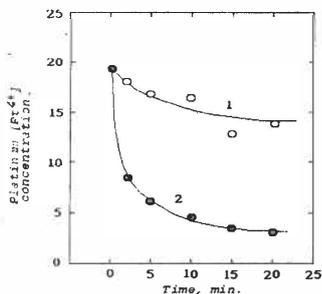


Рис.6. Сохранение активного компонента (платины) при РТ регенерации катализатора $0,5\%Pt/Al_2O_3$ (1) и его спекание в лабораторных условиях (2).

температуре 1373K) не вызывает заметного изменения величины удельной поверхности носителя. Изменение величины $S_{уд}$ носителя на основе оксида титана при РТО регенерации можно наблюдать на Рис.5. Там же специально приведен "невероятный" для РТО регенерации образец с "погибшей" поверхностью и показана его дифрактограмма.

3.3.2. Сохранение активного компонента катализаторов при РТ регенерации.

Радиационно-термическая обработка может влиять на

фазовый состав, размеры кристаллитов и величину удельной поверхности активного компонента только в том случае, если РТ обработка проводилась длительное время при температурах существенно выше температуры спекания кластеров. Высокая надежность поддержания температуры РТ регенерации отработанных

катализаторов позволяет практически полностью сохранить активный компонент. Так при регенерации платиновых, платина-рениевых и палладиевых катализаторов риформинга удается легко избежать спекания активного компонента. Этот факт иллюстрируется Рис.6, где приводится зависимость концентрации платины (Pt^{4+}) от времени РТО (кривая 1) Там же для сравнения дана кривая, характеризующая спекание кристаллитов Pt в режиме "жесткого" облучения. Такой режим РТО никогда не осуществляется при регенерации. Он нужен только для выжигания кокса при извлечении драгоценного металла из отработанных катализаторов.

3.4. Формирование пористой структуры катализаторов при РТО обработке.

Экспериментальные данные формирования пористой структуры носителей, сорбентов и катализаторов подтверждают большое сходство последствий влияния РТО на пористость и удельную поверхность. Порограммы Pt/ Al_2O_3 катализаторов

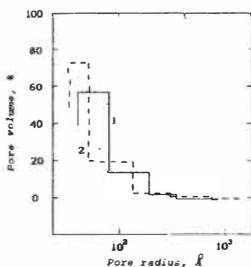


Рис. 7. Распределение пор (вторичная пористость) в платиносодержащем алюмооксидном катализаторе риформинга до (1) и после (2) облучения.

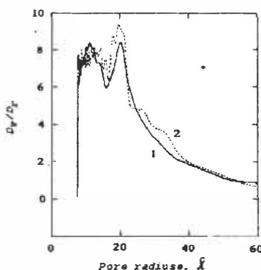


Рис. 8. Распределение пор (первичная пористость) в алюмооксидном катализаторе Клауса до (1) и после (2) облучения.

риформинга марки КР-104 (производство России) и $\gamma-Al_2O_3$ (марка CSR-2, производство Франции) даны на Рис.7 и Рис.8, соответственно. Типичная для чистого $\gamma-Al_2O_3$ бидисперсная структура, возникающая в результате локально упорядоченной упаковки первичных частиц с размером ~ 5 нм и первичные (4-7 нм) поры, при облучении не меняют распределения. Отмечено только незначительное снижение количества пор. Аналогичное явление при РТО обработке наблюдается и для пор, размеры которых лежат в пределах 50-1000 нм.

3.5. Влияние РТО обработки на механические характеристики промышленных катализаторов. Для промышленных катализаторов высокотемпературных процессов наиболее важным потребительским свойством является их механическая прочность. В условиях термической окислительной или паровой регенерации дезактивированных катализаторов, как правило, не удается избежать пере-

грева и рекристаллизации носителя. Рост кристаллов и их агломерирование, сопровождаемое локальными перегревами, вызывает снижение механической прочности гранул многих индивидуальных и смешанных оксидных систем [7]. При реакции загрязняющих катализатор углеводов и углеродных соединений с кислородом и парами воды газовой фазы наблюдается появление газообразных

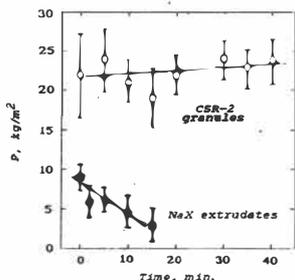


Рис. 9. Механические характеристики гранул катализатора CSR-2 (а) и экстрадатов цеолита NaX (б). Энергия электронов $E = 1,2$ МэВ.

в результате эксплуатации в условиях Мубарекского ГПЗ и регенерированного в пучке ускоренных электронов. Применяемые режимы РТ регенерации мало влияют на прочностные показатели обработанного катализатора. Как показывают результаты измерения удельной поверхности и рентгенофазовый анализ катализаторов, после облучения практически не наблюдаются изменения в структуре и составе матрицы CSR-2, и, как следствие, заметное снижение прочности промышленных образцов.

Механическая прочность после РТ обезвреживания и утилизации необратимо дезактивированных катализаторов и сорбентов. После окончания срока службы при полной замене дезактивированных катализаторов необходимо проведение их обезвреживания. Цель РТ обработки в этом случае заключается в максимально глубоком радиолитическом разложении органических загрязнений и стабилизации неорганических примесей в матрице. Получаемый продукт должен соответствовать международным санитарным нормам, применяемым для сертификации материалов в открытом хранении. Перспективным направлением утилизации катализаторов после РТ обезвреживания может стать их использование в индустрии строительных материалов в качестве огнеупорных добавок или пигментов. В каждом случае необходимо предварительное измельчение гранул. Эти стадии можно значительно упростить, применяя предварительную высокотемпературную радиационно-термическую обработку. РТО обработка, вызывающая нагрев катализаторов до

продуктов во внутриводных областях матрицы, вызывающих перепад давлений. В этом случае следует ожидать появления большого числа микротрещин, способных к перерождению в трещины разрушения.

Механическая прочность после РТО регенерации обратимо дезактивированных катализаторов. На Рис.9. приведена зависимость механической прочности катализатора CSR-2 (Япония), дезактивированного

температур в 2-3 раза превышающих температуры эксплуатации, приводит к сильному разупрочнению материала гранул.

Эффективным способом резко уменьшить прочность пористого материала при РТ обработке является введение легко испаряющихся жидкостей в объем гранул. Наличие газообразных продуктов радиолиза снижает до 50% прочностные характеристики гранул, подвергнутых РТО. Разрушение матрицы при интенсивном испарении воды из каналов цеолита влажных гранул вызывает образование порошка. Более длительная РТО при больших температурах приводит к "оплавлению" материала и полному его спеканию в стекловидную массу.

Таким образом, испытания прочностных характеристик гранул оксидных систем в условиях РТО позволили выбрать мягкие условия регенерации. Разработана методика и подобраны оптимальные условия регенерации, при которых полностью сохраняется механическая прочность облученных объектов, и условия

обезвреживания, при которых прочность падает на 50 и более процентов.

3.6. Использование РТО для извлечения молибдена катализаторов гидрообессеривания при утилизации твердых отходов. Используемая нефтеперерабатывающей промышленностью в процессе гидрообессеривания масса катализаторов [8] по тоннажу уступает только массе цеолитов крекинга. При замене систем вследствие их необратимой дезактивации происходит значительная

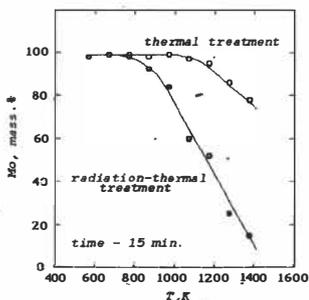


Рис.10. Снижение массы Мо при сублимации MoO_3 из $Ni-Mo/Al_2O_3$ катализатора в пучке ускоренных электронов с $E=1,2$ МэВ и при традиционном термическом отжиге

потеря ценных металлов, в основном оксидов Ni, Co и Mo. Водная экстракция и щелочная обработка позволяет разделить соединения Ni(Co) и Mo со степенью извлечения последнего до 90 мас.%. В настоящем сообщении приведены результаты разделения компонентов необратимо дезактивированного $Ni-Mo/Al_2O_3$ катализатора, подвергнутого РТО с целью последующей утилизации.

Результаты сравнительных опытов традиционного термического отжига систем и РТО приведены на Рис.10. На кривых изменения массы Мо отчетливо выражен температурный порог начала сублимации MoO_3 . При термическом обжиге сублимация MoO_3 происходит в результате разложения прежде всего сульфидов. Сублимация MoO_3 , вызванная РТО при эквивалентных временах и температурах, протекает интенсивнее и полнее за счет разложения всех других объем-

ных соединений молибдена. Аналогичный эффект имеет место и в случае РТ обработки дезактивированного $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Для различных компонентов катализаторов гидрообессеривания в условиях РТО отмечено селективное разрушение Mo -содержащих фаз при сохранении Ni -содержащих фаз. Сублимирующийся MoO_3 , полученный при высокотемпературном радиоллизе, легко выделить из газовой фазы на специальных холодных участках линии РТО в виде мелких светложелтых кристаллов чистотой до 99,99%.

3.7. Выделение металлов из отходов катализатора гидрирования жиров в условиях РТО. В результате каталитического производства твердых жиров (как пищевого маргарина, так и густых технических смазок) образуется большая масса шламов - смеси оксидов Ni , Cu и органических остатков гидрированных масел и жиров (элементы C и H). Частицы оксидов малых размеров, диспергированные в органических остатках масел и жиров с высокими адгезионными свойствами, не поддаются извлечению на центрифугах. По этой же причине весьма затруднена и их фильтрация. Частицы оксидов не обладают магнитными свойствами, что исключает применение магнитной сепарации. Сжигание разогретого шлама в печах также неэффективно, т.к. при горении мелкодисперсные фракции выносятся вместе с потоками раскаленных газов.

Под воздействием РТО органические соединения легко подвергаются радиолизу, причем при температурах выше 720-770К наблюдается их вспышка и интенсивное горение. Из-за относительно низких температур и отсутствия газовых потоков в зоне воздействия образуется и быстро накапливается практически

чистый мелкодисперсный порошок оксидов Ni и Cu . После восстановления получается порошок на 96-99% состоящий из сплава $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}$. ИМС растворяется в кислоте, обрабатывается содой, отмывается и высушивается. Получившийся порошок - исходный катализатор для гидрирования жиров.

3.8. Каталитическая активность оксидных контактов после радиационно-термической обработки. Опыты по исследованию каталитических свойств облученных систем (Рис.11) иллюстри-

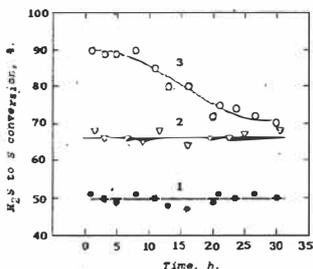


Рис.11. Конверсия сероводорода в серу на дезактивированном (1), регенерированном (2) и чистом (3) алюмооксидном катализаторе.

руются данными для трех образцов катализаторов процесса Клауса: дезактивированного после 1 года эксплуатации в промышленных условиях (1), после РТ регенерации (2) и чистого (3) образца. Испытанный в проточной каталитической ус-

тановке при температуре 530К в реакции конверсии H_2S в S, регенерированный катализатор имел активность, сравнимую со стационарным значением активности для чистого катализатора. Снижение выхода серы на чистом катализаторе в начале работы связано с образованием и накоплением на поверхности системы сульфатов из-за присутствия в реакционной смеси примеси O_2 .

Промышленные испытания регенерированных методом РТО катализаторов Клауса осуществлены на партии отработанного контакта марки CSR-2 в количестве 2,0 тонн. С начала 1991 г. регенерированная на опытной линии РТО фирмы "Экорт, Лтд.Ко" масса катализатора работает на установке Клауса Отраденского ГПЗ с эксплуатационными характеристиками, близкими к первоначальному.

Химический факультет МГУ и фирма "Экорт,Лтд.Ко" предлагает инжиниринг, регламенты и проекты экономичных установок технологии радиационно-термической обработки твердых сыпучих материалов и переработки сильно загрязненных твердых отходов мощностью 300-1500 тонн в год, специально адаптированных к свойствам утилизируемого материала. Разработчики будут рады предложениям о сотрудничестве в области применения пучков ускоренных электронов с фирмами, специализирующимися в области регенерации отработанных катализаторов, синтезе катализаторов и новых соединений.

Авторы выражают признательность Е.В.Луниной и Г.Л.Маркарян за помощь в исследовании Pt-содержащих алюмооксидных катализаторов.

4. Литература.

1. Соловецкий Ю.И. В кн.: Проблемы дезактивации катализаторов. 1989, Новосибирск, с.92-110.
2. Adigamov B.Ya., Lunin V.V., Miroshnichenko I.I., Solovetsky Y.I. // J. Radiation Physics and Chemistry. 1990. V.35. N4-6, P.473-477.
3. Лунин В.В., Лунина Е.В., Маркарян Г.А., Мирошниченко И.И., Рябченко П.В., Соловецкий Ю.И. // Кинетика и катализ, 1994, Т.35, № 2, С.311-313.
4. Адигамов Б.Я., Лунин В.В., Мирошниченко И.И., Пантелеев Д.М., Соловецкий Ю.И. и др. // Кинетика и катализ, 1990, Т.31, № 3, С.666-672.
5. Лунин В.В., Мирошниченко И.И., Соловецкий Ю.И. // Кинетика и катализ, 1993, Т.34, № 4, С.730-733.
6. Аджиев А.Ю., Адигамов Б.Я., Лунин В.В. и др. // Кинетика и катализ, 1991, Т.32, №4, С.434-438.
7. Соловецкий Ю.И., Воронов И.Н., Лунин В.В. // Журнал физической химии, 1994, Т. 68, № 5, С.809-812.
8. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов // Издательство "Мир", М.: 1981, 551 С.

**НОВАЯ МАЛОУТХОДНАЯ И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА НОСИТЕЛЕЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ АКТИВАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**О.П.Криворучко, Ю.Ю.Танашев, Ю.И.Аристов, В.Н.Пармон
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН**

Способность создавать новые технологии производства катализаторов в конечном счете определяется уровнем развития фундаментальных исследований в данной области. При этом фундаментальные исследования должны опережать практические потребности в конкретных катализаторах для конкретных химических процессов. Специфические требования, предъявляемые к носителям и катализаторам, практическая значимость катализаторов, важность обеспечения их высокого качества, экологической безопасности производства и использования - все это приводит к необходимости интенсивного развития научных основ приготовления катализаторов и формирования их в виде самостоятельной отрасли научных знаний. Концепция опережающего развития фундаментальных исследований позволила Институту катализа в короткие сроки разработать ряд новых наукоемких технологий производства носителей и катализаторов. Об одной из них, основанной на электронно-лучевой обработке кислородсодержащих твердых соединений, мы расскажем в данном сообщении.

При разработке технологии необходимо решить вопросы выбора исходного сырья, определить стадийность и связанную с ней материалоемкость технологии, энергозатраты, проблему обезвреживания или утилизации сточных вод и газовых выбросов. Сырье должно быть доступным, относительно дешевым, характеризоваться постоянством химического и фазового состава, не должно содержать примесей, ухудшающих качество катализаторов либо заметно усложняющих технологию при необходимости их удаления. В качестве исходных веществ, как правило, используют малорастворимые кристаллические гидроксиды, оксиды, основные соли, карбонаты непереходных и переходных металлов синтетического и природного происхождения. Они инертны в химическом отношении, что затрудняет или делает невозможной их переработку в оксидные носители и катализаторы с удовлетворительными для практического использования структурно-механическими свойствами. Поэтому в любой технологии ключевым этапом является разработка метода повышения реакционной способности (активации) исходного сырья.

Широкое применение в технологии катализаторов как метод активации получило пересаживание твердой фазы. С использованием пересаживания в мире производится доминирующее количество носителей и катализаторов на основе оксидов Al(III), Si(IV), Ti(IV), Zr(IV), алюмо-силикатов и т.д. Обусловлено это тем, что пересаживание позволяет получать наиболее активные в химическом отношении и лабильные системы. Как показано одним из авторов, управлять свойствами получаемых при пересаживании продуктов можно не только выбором условий старения таких систем, но и воздействием на направление процессов поликонденсации аква-катионов осаждаемого металла в растворах.

Для производства алюмооксидных носителей в промышленных масштабах в качестве исходного сырья используют гидрат глинозема (гидраргиллит), получаемый по Байеровскому способу. Активация гидраргиллита заключается в растворении исходного вещества в кислоте или щелочи с последующим переосаждением гидроксида путем добавления соответственно раствора щелочи или кислоты (кислой соли, барботажа CO_2), фильтрацией и промывкой осадков, их пластификацией и формовкой, сушкой и прокаливанием. При этом после переосаждения, в зависимости от условий проведения процесса, формируются аморфные или плохо окристаллизованные гидроксиды алюминия (псевдобемит). Они характеризуются высокой дисперсностью частиц (3-6 нм), величиной удельной поверхности 200-400 $\text{м}^2/\text{г}$, неупорядоченной лабильной структурой и обусловленной этими свойствами повышенной химической активностью, что позволяет перерабатывать их в гранулированные алюмооксидные носители, катализаторы и продукты другого назначения. Недостатками этого метода активации кристаллических кислородсодержащих соединений являются его многостадийность, большой расход кислот и щелочей, загрязнение продуктов переработки исходных соединений примесными ионами или солями (нитраты, сульфаты, хлориды), необходимость отмывки продуктов переосаждения от примесей, что приводит к образованию больших объемов сточных вод (50-250 м^3 на тонну продукта), требующих очистки или утилизации, высокие энергозатраты.

В последние десятилетия интенсивно развиваются новые методы активации исходного сырья, основанные на быстром разогреве и термическом разложении частиц твердой фазы (Flash processes) при их контакте с газообразным (дымовые газы) или твердым теплоносителем (инертным или каталитически активным). Некоторые из них - метод термохимической активации исходных веществ в транспортном режиме или при прохождении их через кипящий слой катализатора - разработаны в Институте катализа СО РАН. Наряду с достоинствами эти методы активации имеют следующие недостатки: сложность реализации и управления процессами активации; загрязнение продуктов переработки гидроксидов Al(III) материалом катализатора, в том числе тяжелыми металлами; образование запыленных газовых выбросов, содержащих токсичные вещества (NO_x , SO_x , CO , углеводороды и т.д.); возможность образования углеродсодержащих отложений на продуктах активации при нарушениях режима каталитического или факельного "горения" топлива; сравнительно высокие энергозатраты.

Недавно в Институте катализа СО РАН предложен новый метод активации кристаллических гидроксидов непереходных и переходных металлов, удовлетворяющий повышенным требованиям к чистоте получаемых продуктов и практически исключая возможность образования вредных стоков и выбросов. Данный метод заключается в использовании концентрированных пучков ускоренных электронов высокой энергии для проведения процессов термического разложения твердых кислород-содержащих соединений в сильно неравновесных условиях. В основу метода электронно-лучевой активации (ЭЛА) положены следующие свойства интенсивных электронных пучков:

1) способность разогревать облучаемую среду - твердую фазу - до стационарных температур 1000 °С и более за короткое время (минуты или даже секунды);

2) возможность осуществления эффективного одномоментного объемного нагрева облучаемой среды вследствие высокой проникающей способности ускоренных электронов;

3) образование в объеме облучаемой среды активных микрочастиц, способствующих проведению целевых химических превращений.

Возможности нового метода проиллюстрируем на примере активации промышленно важных соединений - гидраргиллита, байерита и каолинита. Активацию указанных веществ проводили в Институте катализа СО РАН на базе линейного ускорителя электронов У-12М (с горизонтальным монохроматичным пучком, энергией электронов $E_0 = 3$ МэВ, сечением пучка 1 см^2 и мощностью 1 кВт), предназначенного для проведения научных исследований, и в Институте ядерной физики СО РАН на базе опытно-промышленного ускорителя электронов ИЛУ-6 (с вертикальным пучком, максимальной энергией электронов $E_0 = 2,5$ МэВ, сечением пучка до 500 см^2 , мощностью 25 кВт и управлением от персонального компьютера). Облучали неподвижный слой образцов толщиной до $1,5 \text{ см}$.

Энергонапряженность ω (в Вт/г) рассчитывали по уравнению

$$\omega = \eta \cdot W_{\text{пад}} / m = \eta \cdot I \cdot \tau \cdot \nu \cdot E_0 / m,$$

где η - доля падающей энергии пучка электронов, поглощаемая облучаемым объектом; $W_{\text{пад}}$ - падающая мощность пучка; I - ток пучка в импульсе (мА); τ - длительность импульса; ν - частота посылки импульсов; m - начальная масса образца. Энергозатраты рассчитывали как $\omega \cdot t$, где t - время обработки исходного соединения пучком ускоренных электронов.

Электронно-лучевая активация кристаллических гидроксидов Al(III)

Нами исследованы физико-химические процессы, протекающие в кристаллических порошкообразных гидроксидах алюминия (гидраргиллит, байерит) под действием мощного пучка ускоренных электронов. Показано, что при достаточно высоких значениях интенсивности и дозы облучения происходит разрушение кристаллической структуры исходных соединений с частичным удалением газообразных продуктов (воды) и переходом твердой фазы в долгоживущее метастабильное (активированное) состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью. В активированном состоянии остаточное содержание химически связанной "воды" составляет 5-15 масс.%, а температура дегидратации твердой фазы уменьшается на 150-200 градусов по сравнению с исходными соединениями (рис.1); величина удельной поверхности возрастает с 1-5 до 200-400 м²/г; удельные скорости растворения в неорганических кислотах повышаются в 100-1000 раз. Установлено, что при энергонапряженности более 1 Вт/г происходит быстрое и полное превращение исходных веществ в оксид или многофазную систему, содержащую аморфный гидроксид и характеризующуюся запасенной энергией и повышенной реакционной способностью. При этом процентное содержание аморфного гидроксида регулируется путем изменения условий обработки. Активированное состояние гидроксидов алюминия сохраняется длительное время при температуре

окружающей среды, а эффект активации хорошо воспроизводится. Общие энергозатраты на образование аморфного продукта не превышают 1-2кДж/г. Отметим для сравнения, что при использовании метода термохимической активации энергозатраты составляют не менее 5 кДж/г. В случае термообработки гидроксидов Al(III) в печах камерного, шахтного, туннельного типа с медленным разогревом (десятки градусов в час) и изотермической выдержкой энергозатраты составляют .50 кДж/г и более.

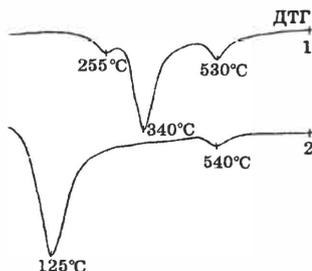


Рис.1. Кривые нагревания ДТГ: 1 - гидраргиллита, 2 - продуктов ЭЛА гидраргиллита, выполненной со скоростью нагрева 300 град/мин до температуры 550 °С.

Эффект активации кристаллических гидроксидов Al(III) не сводится только к повышению их растворимости в кислотах и щелочах, хотя и это имеет значение для технологии катализаторов. Гораздо более важной является их способность к гидратации. Так, продукты ЭЛА гидраргиллита приобретают способность к гидратации в мягких температурных условиях (до 100 °С) и образованию при определенных условиях пластичных масс, которые могут быть переработаны в гранулы различных размеров и геометрической формы. На стадии гидратации активированных гидроксидов Al(III) протекают процессы кристаллизации с образованием фазы псевдобемита - полупродукта, получившего, пожалуй, наибольшее распространение при промышленном производстве носителей и алюмосодержащих катализаторов. Величина удельной поверхности гидратированных образцов возрастает с 300 до 450 м²/г, а доля псевдобемита может достигать 60 масс.%.

Электронно-лучевая активация каолинита

Существует целый ряд природных и синтезированных гидроксидов, в процессе нагрева которых даже при обычных скоростях (градусы в минуту) эндо- и экзоэффекты разделены между собой большим или меньшим температурным интервалом. Одним из таких гидроксидов является слоистый алюмосиликат - каолинит, имеющий состав $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. Структура кристаллов каолинита базируется на пакетах, каждый из которых состоит из слоя тригидроксида алюминия и связанного с ним слоя из тетраэдров кремния. Эндотермический эффект в интервале температур 470-680 °С на кривых ДТА обусловлен дегидратацией каолинита. Образующийся при этом

метакаолинит сохраняет слоистую структуру, характерную для исходного каолинита, но в то же время является рентгеноаморфным и по составу соответствует алюмосиликатному оксиду. Экзотермический эффект в интервале 960-1000 °С обусловлен кристаллизацией метакаолинита в фазу со структурой шпинели. Нами установлено существование метакаолинита в двух состояниях, устойчивых соответственно до 800 и 900 °С. Метакаолинит-1 содержит атомы алюминия преимущественно в четырех- и пятикоординированном состояниях (рис.2).

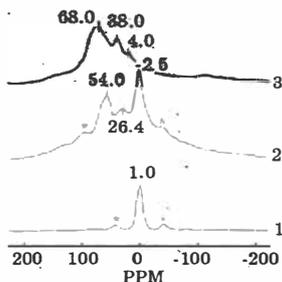


Рис.2. Спектры ЯМР ^{27}Al : 1 - исходный каолинит; 2 - каолинит после электронно-лучевой активации, выполненной со скоростью нагрева 300 град/мин до температуры 670 °С; 3 - метакаолинит, полученный прокаливанием каолинита при 700 °С в течение 6 часов.

При температуре выше 800 °С происходит изменение координации атомов алюминия и формируется метакаолинит-2 с атомами алюминия в тетраэдрах и октаэдрах.

После электронно-лучевой активации каолинита в течение 2-3 минут с разогревом до 670 °С образец переходит в рентгеноаморфное состояние и полностью дегидроксилируется. На кривой ДТА активированного образца имеется только узкий экзотермический эффект при $T_{\text{max}} = 1020$ °С. На спектре ЯМР ^{27}Al (рис.2) имеются три линии с величиной химсдвига 54.0, 26.4 и -2.5 млн.д., которые соответствуют катионам Al(III) в координации соответственно $[\text{AlO}_4]$, обнаруженной нами впервые $[\text{AlO}_5]$ и $[\text{AlO}_6]$. Вид спектра и соотношение интенсивностей линий существенно отличаются от спектра ЯМР ^{27}Al для метакаолинита, полученного путем изотермического прокаливания каолинита. Эти данные можно трактовать с позиции большей степени неравновесности (метастабильности) состояния продуктов ЭЛА каолинита по сравнению с метакаолинитом, полученным традиционным методом. Энергозатраты на активацию каолинита по методу ЭЛА в условиях данного эксперимента составляют около 2 кДж/г, что как минимум на порядок меньше энергозатрат при получении метакаолинита традиционным методом.

В заключение следует отметить, что в настоящей работе предложен и прошел успешную экспериментальную проверку принципиально новый способ получения высокочистых продуктов переработки кристаллических гидроксидов алюминия, каолинита и других веществ путем воздействия на них пучком ускоренных электронов. Такой способ практически исключает

возможность образования вредных стоков и выбросов. Он малостадийен, не вносит загрязнений на стадии активации исходного сырья, характеризуется приемлемыми энергозатратами. Существенно, что современные ускорители электронов обладают удовлетворительными, с точки зрения их промышленного использования, характеристиками: высокой мощностью (десятки и сотни кВт), высоким к.п.д. преобразования электрической энергии в энергию излучения (более 90 %), отсутствием радиационной опасности (наведенной радиации) после выключения ускорителя.

На базе предложенного электронно-лучевого способа активации гидроксидов алюминия в настоящее время Институтом катализа и Институтом ядерной физики разрабатывается новая малоотходная технология производства алюмооксидных материалов, в том числе носителей, катализаторов, адсорбентов, осушителей, наполнителей и т.д.

Производимые в Институте ядерной физики СО АН ускорители электронов могут быть специализированы для многотоннажной переработки порошкообразных материалов и быть основой компактных и комплектных технологических модулей производительностью до 1000 т активного оксида алюминия в год.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

З.Р. Исмагилов, Р.А.Шкрабина, Г.Б.Баранник, М.А.Керженцев

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск-90, пр. акад. Лаврентьева,5

В Институте катализа СО РАН накоплен значительный опыт по разработке новых катализаторов и каталитических процессов для очистки газовых выбросов, переработки жидких и твердых отходов.

Работы развиваются по следующим основным направлениям: разработка носителей и катализаторов для процессов в аппаратах с движущимся и кипящим слоем, разработка катализаторов и процессов для каталитического сжигания топлив и отходов, очистка газов от сероводорода путем прямого каталитического окисления H_2S в серу, разработка блочных керамических катализаторов сотовой структуры для процессов газоочистки.

Каталитические системы для процессов сжигания топлив и отходов с движущимся и кипящим слоем катализатора

а) Сферические алюмооксидные носители

Специфика катализаторов для сжигания топлив в кипящем слое заключается в том, что при работе они подвергаются химическому, термическому и интенсивному механическому воздействию. Известно, что структурно-механические свойства катализаторов в основном определяются свойствами носителей. Поэтому при создании эффективных катализаторов полного окисления необходимо разработать высокопрочные, термически и механически стабильные носители на основе сферического оксида алюминия.

Исследования, проведенные нами по влиянию условий углеводородно-аммиачного формования носителей, количества и силы кислоты-пептизатора, свойств псевдобемитного гидроксида [1-4], позволили получать высокопрочный сферический $\gamma-Al_2O_3$. Для гранул диаметром 1÷3 мм среднее значение механической прочности составляет 20÷25 МПа. Носители и

катализаторы, имеющие такие прочностные показатели, эффективно работают в аппаратах с движущимся или кипящим слоем. Однако при использовании в качестве носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ возникает проблема выбора экологически чистой технологии получения гидроксида со структурой псевдобемита. Известно, что наиболее распространенным в настоящее время в мировой практике является способ осаждения этого гидроксида из растворов, полученных при взаимодействии гиббсита с кислотой или щелочью.

Очевидно, что при использовании методов осаждения (пересаживания) расходуется значительное количество реагентов, что в свою очередь приводит к образованию больших объемов стоков и газовых выбросов, содержащих оксиды азота, серы, углерода.

Нами разработан оригинальный процесс аморфизации гиббсита в кипящем слое катализатора. На рис. 1. представлена схема каталитического генератора тепла (КГТ), предназначенного для аморфизации гиббсита. В аппарате за счет окисления топлива в псевдооживленном слое катализатора

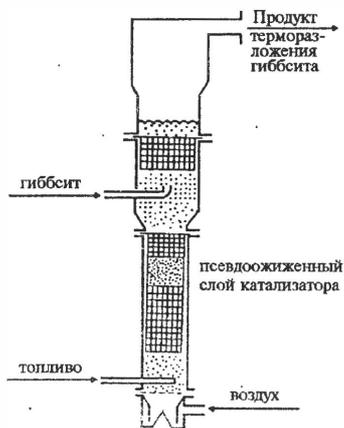


Рис. 1. Схема аппарата для импульсного терморазложения гиббсита

выделяется тепло, расходуемое на термическое разложение гиббсита, который подается в КГТ в режиме пневмотранспорта. За счет импульсного подвода тепла (за время $\sim 0,1$ сек) происходит аморфизация гиббсита. Получаемый продукт терморазложения (ПТ) приобретает уникальные свойства (прежде всего, высокую реакционную способность), что позволяет перерабатывать его в псевдобемитный гидроксид алюминия.

Высокая реакционная способность ПТ позволяет исключить стадии растворения и повторного осаждения, используемые в традиционных технологических схемах для получения псевдобемитного гидроксида алюминия из гиббсита.

Формование псевдобемитного гидроксида в сферические гранулы методом углеводородно-аммиачного формования с последующей термообработкой позволяет получать алюмооксидные носители для катализаторов, работающих в аппаратах с движущимся и кипящим слоем.

Проведенные исследования по химическому модифицированию алюмооксидных систем позволили создать новое поколение носителей с высокой термической и механической стабильностью. Так, введение катионов магния специально разработанным методом в количестве 2-4% повышает механическую прочность сферического Al_2O_3 в 1,5-2 раза при $550^\circ C$ и в 4-5 раз при $1200^\circ C$. Введение катионов La, Ce или SiO_2 позволяет затормозить фазовые превращения низкотемпературных форм Al_2O_3 в корунд и, соответственно, стабилизировать удельную поверхность носителей. На рис. 2 представлены относительные изменения $S_{уд}$ для модифицированных указанными элементами носителей по отношению к немодифицированному Al_2O_3 при различных температурах.

Новые носители используются для приготовления катализатора в процессах, где возможны локальные перегревы (вплоть до $1100^\circ C$) при интенсивном механическом воздействии.

б) Катализаторы для процесса сжигания топлив в псевдооживленном слое

Исследование ряда катализаторов глубокого окисления, рекомендованных для каталитического сжигания [5], показало, что в реальных аппаратах сжигания топлив происходят изменения каталитических и структурно-механических свойств катализаторов под воздействием высоких температур и реакционной среды, приводящие к дезактивации и разрушению катализаторов [6-9]. Были сформулированы принципы подбора катализаторов для сжигания топлив в псевдооживленном слое катализатора,

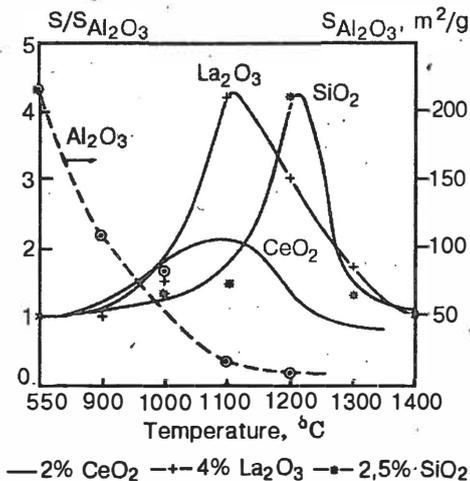


Рис. 2. Термическая стабильность оксида алюминия модифицированного различными соединениями

- продукты взаимодействия активного компонента с носителем должны обладать достаточно высокой каталитической активностью, чтобы обеспечивать полное превращение сжигаемых органических веществ до H₂O, CO₂ и N₂.

С учетом этих принципов на основе комплексного исследования взаимодействия оксидных соединений переходных металлов с различными алюмооксидными носителями [10, 11] разработан ряд новых катализаторов сжигания топлив, обладающих высокой термомеханической стабильностью и различающихся по специфике каталитического действия. В качестве носителей при приготовлении катализаторов использовали сферический активный оксид алюминия различных фракций: 0,4-1,0 мм; 1,0-1,6 мм; 1,4-2,0 мм; 2,0-3,0 мм.

Совместно с СКТБ катализаторов разработана технология получения катализаторов на основе хромита магния (ИК-12-72, ИК-12-73).

учитывающие взаимодействие компонентов катализатора при термообработке:

- активный компонент не должен оказывать минерализующее воздействие на носитель;

- катализаторы должны сохранять высокую механическую прочность после термообработки при 700-1200°C;

- взаимодействие активного компонента с носителем должно приводить к упрочнению гранул;

Катализатор ИК-12-73 выпускается опытными партиями до 0,5 т. Катализатор ИК-12-72 поставлен на серийное производство в СКТБ катализаторов (ТУ 6-09-5505-88), наработано 25 тонн. Алюможелезооксидные катализаторы ИК-12-74, -74М, -74А нарабатываются на оборудовании опытно-химического цеха Института катализа небольшими партиями до 200 кг в год.

Процессы на основе каталитических генераторов тепла

Одним из перспективных направлений использования КГТ является обезвреживание промышленных органических отходов и стоков, содержащих органические примеси [12].

В Институте катализа разработана эффективная технология обезвреживания отходов на основе КГТ. В кипящий слой катализатора подаются отходы, подлежащие обезвреживанию, воздух и при необходимости топливо в количестве, достаточном для поддержания рабочей температуры. Процесс основан на полном окислении органических компонентов отходов в псевдооживленном слое специальных катализаторов в интервале рабочих температур 650-750°C с образованием безвредных продуктов: воды, углекислого газа и молекулярного азота. Показана перспективность процесса для обезвреживания сточных вод, содержащих органические примеси, жидких органических отходов, в том числе содержащих соединения серы, азота, хлора; концентрированных газовых выбросов и осадков сточных вод.

В зависимости от конкретного состава выбросов из ряда разработанных катализаторов выбирается оптимальный, соответствующий данному назначению. На опытно-промышленных реакторах был проведен комплекс исследований с целью определения условий использования разработанной технологии для обезвреживания широкого набора промышленных органических отходов и сточных вод. Сжиганию подвергались отходы органических растворителей таких как бензин, ацетон, циклогексан, этанол, бутанол, ксилол, толуол, бутилацетат, стирол, загрязненные лаками и

красками отходы полиэфирных и эпоксидных смол; аминсоединения и изоцианаты; отходы нефтепродуктов, не содержащие минеральных примесей. Сжигание отходов происходило при стабильных режимах и без образования сажи. Степень обезвреживания отходов более 99,6%. При этом концентрация оксида углерода в дымовых газах на всех режимах работы не превышала 0,01% об., а концентрация оксида азота - не более 12 мг/м. Основные характеристики катализаторов (прочность, удельная поверхность) до и после сжигания отходов остаются практически неизменными. Активность катализаторов сохраняется, на уровне, обеспечивающем практически полное окисление отходов.

Существенными достоинствами каталитического сжигания промышленных отходов являются экономия топлива, отсутствие потребности в жаростойких конструкционных материалах, возможность эффективной утилизации выделяющейся теплоты.

Прямое селективное окисление сероводорода в серу

Для создания экологически чистых производств энергетического, нефтегазодобывающего и перерабатывающего комплексов необходимо использовать эффективные методы утилизации сероводорода.

В мировой практике для очистки газов от сероводорода наибольшее распространение получили сорбционные способы. Такого рода процессы, являясь сами по себе лишь способами выделения сероводорода, эксплуатируются в комплексе с установками получения серы по способу газофазного Клауса.

Применение технологии Клауса целесообразно при переработке больших потоков концентрированного (>40 об %) H_2S -содержащего газа при производительности установки не менее 100 тыс.т серы/год, и экономически невыгодно при переработке низкоконцентрированных газов на установках производительностью ≤ 10 тыс.т. серы/год [13]. В этих случаях необходимо применение других технологий.

Наиболее перспективным решением проблемы является использование реакции прямого селективного каталитического окисления (ПСКО) H_2S кислородом [14]:



Вследствие высокой экзотермичности реакции (1) (221,9 кДж/моль) и связанными с этим технологическими проблемами, применение технологии прямого окисления до последнего времени было ограничено концентрационной областью $1\% < \text{C}_{\text{H}_2\text{S}} < 10\%$ об. Новые возможности проведения высокоэкзотермических окислительных процессов в аппаратах с псевдооживленным слоем высокопрочных сферических катализаторов - каталитических генераторов тепла - позволили расширить область применения ПСКО за счет снятия концентрационных ограничений по H_2S и эффективно решить многие проблемы, связанные с защитой окружающей среды от выбросов H_2S [15-16].

Установлены ряды каталитической активности оксидных катализаторов в отношении реакции ПСКО [17]:

при $T > 250^\circ\text{C}$ активность убывает в ряду:



при $T < 250^\circ\text{C}$:



По результатам лабораторных исследований осуществлен выбор каталитических систем и наработаны опытные партии катализаторов.

Для проведения испытаний опытных партий была выполнена проектная проработка и выданы рабочие чертежи пилотной установки, смонтированной и испытанной в натуральных условиях Астраханского газоконденсатного месторождения. Испытания показали, что созданные катализаторы обеспечивают высокие показатели очистки природного газа от сероводорода. Так, при использовании ванадийсодержащего катализатора и параметрах процесса окисления: $250\text{-}300^\circ\text{C}$, объемных соотношениях

кислорода и сероводорода 0,5-1,1, времени контакта 0,5-0,8 с степень конверсии сероводорода и селективность достигали 99%.

Блочные носители и катализаторы сотовой структуры

В процессах каталитического синтеза, очистки газовых смесей и дожигания отходящих газов широкое применение находят блочные катализаторы сотовой структуры разной конфигурации, которые отличаются высокими эксплуатационными характеристиками: низким газодинамическим сопротивлением, хорошим тепло- и массообменом, высоким коэффициентом использования активной массы.

В Институте катализа выполнен комплекс работ по синтезу и исследованию блочных носителей и катализаторов сотовой структуры. Детально исследованы оксидные керамические носители: на основе кордиерита ($2\text{AlO}_2 \cdot \text{MgO}_5 \cdot \text{SiO}_2$), алюмосиликатов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), оксидов алюминия и титана. Изучены морфология и генезис фазового состава блочных оксидных носителей, их структурно-механические свойства и термостабильность.

На основании проведенных работ сформулированы основные принципы синтеза блочных носителей с разнообразной внешней геометрической структурой и заданными структурно-механическими свойствами.

Технологию приготовления блочных носителей и катализаторов (основные стадии) отражает следующая схема:

- подготовка исходных компонентов (сушка, размол, фракционирование, обработка кислотами и т.д.)
- смешение (введение связующих и армирующих добавок; введение предшественников активных компонентов при получении катализаторов ИК-40, ИК-44)
- выдерживание на воздухе
- сушка
- прокаливание

- подготовка носителя
- пропитка (введение активных компонентов при получении катализаторов ИК-12-30, ИК-41)
- термообработка.

В зависимости от поставленной задачи блочные катализаторы готовили методом пропитки керамического носителя (хромсодержащие ИК-12-30, ванадийсодержащие ИК-41 катализаторы) или экструзией катализаторной массы (железохромовый катализатор ИК-44, ванадийтитановый катализатор ИК-40).

На примере хромовых катализаторов (ИК-12-30) решены вопросы выбора оптимального керамического носителя и условий приготовления методом пропитки (в избытке раствора или в условиях его циркуляции, состав и концентрация пропиточных растворов и т.п.) [18-22]. Для приготовления блочных носителей и катализаторов методом экструзионного формования большое значение имеют вопросы реологии формуемых масс [23,24], подбор оптимальных пластифицирующих и связующих добавок.

На основании изучения смешанного железохромсодержащего катализатора ИК-44 показано [24], что варьируя содержание неорганического связующего и условия приготовления, можно получить блочный катализатор сложной внешней геометрической структуры с заданными каталитическими и физико-химическими свойствами.

Блочные ванадийтитановые катализаторы для селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком (СКВ) представляют собой пример композиционного блочного катализатора со сложной внешней геометрией сот крупных размеров. Катализатор ИК-40 такого типа готовили из диоксида титана производства Соликамского магниевого завода методом экструзионного формования. Работа включала в себя два основных этапа: исследование титаносодержащего сырья различной химической природы с учетом требований к катализаторам СКВ (фазовый состав, морфология, влияние примесей) и подбор рецептуры.

В результате проведенных исследований получен первый отечественный блочный катализатор СКВ (ИК-40), не уступающий как по активности, так и по структурно-механическим свойствам известным зарубежным аналогам. По исходным данным, подготовленным в Институте катализа, проектируется промышленное производство этого катализатора мощностью 2000 м³/год на Соликамском магниевом заводе.

Разработанные блочные носители и катализаторы находят разнообразное применение. Так, блочные катализаторы ИК-12-30 используют для полного окисления и сжигания топлив и очистки газотеплоносителя при двухстадийном методе сжигания топлива; блочные катализаторы ИК-12-30, ИК-44 применяют в процессах очистки промышленных газов от токсичных органических примесей и оксида углерода; блочные катализаторы ИК-44, ИК-41 - для очистки сероводородсодержащих газов; блочный ванадийтитановый катализатор ИК-40 предназначен для процесса восстановления оксидов азота аммиаком.

Литература

1. Ismagilov Z.R., Shepeleva M.N., Shkrabina R.A. et.al. Appl. Cat., 1991, v.69, p.65-73.
2. Shepeleva M.N., Shkrabina R.A., Fenelonov V.B. et.al. Appl. Cat., 1991, v.78, p. 175-184.
3. Шепелева М.Н., Исмагилов З.Р., Шкрбина Р.А. и др. Кинет. и катализ. 1991, т.32, с.455-460.
4. Shepeleva M.N., Shkrabina R.A., Ismagilov Z.R. Techn. Today, 1991, 3, p. 150-154.
5. Боресков Г.К., Левицкий Э.А., Исмагилов З.Р.Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева, 1984, Т.29, 4, с.19-25.
6. Арендарский Д.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. и др. Кинетика и катализ, 1990, т.31, с.1193-1198.
7. Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Moroz E.M., Ismagilov Z.R. et.al. Reakt. Kinet. Catal. Lett, 1988, v.38. 2, p.307-312.
8. Кириченко О.А., Альперина Г.Л., Воробьева М.П. "Проблемы дезактивации катализаторов, Уфа, 1989, ч.1, с.16-17, ч 11, с.103-104.

9. Исмагилов З.Р., Арендарский Д.А., Кириченко О.А. и др. Кинет. и катализ, 1989, т.30, с.918-923.
10. Арендарский Д.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. и др. Кинет. и катализ, 1990, т. 31, с. 1186-1192.
11. Kirichenko O.A., Vorobieva M.P., Ushakov V.A. Proceedings 10th ICC. Budapest, 1992.
12. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Ж. Всес.хим. о-ва им. Д.И.Менделеева, 1990, т.35, 1, с.43-45.
13. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 272 с.
14. Ismagilov Z.R., Zamaraev K.I, Khairulin S.R. et al. Method for purification of hydrogen sulphide containing gases. USA Patent 4 886 649, 1988.
15. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Khairulin S.R. Direct Selective Oxidation of Hydrogene Sulphide to Sulphur the New Process for Environmental Protection. 12th North American meeting of the Catalysis Society, Lexington, Kentucky, May 5-9, Proceedings, PD 04.
16. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Khairulin S.R., Ismagilov F.R. Russian refiner tests new one-stage HS removal process. Oil and Gas Journal, Mar.7,1994.
17. Batygina M.V., Dobrynkin N.M., Kirichenko O.A. et al. React. Kinet. Catal. Lett., 1992, vol. 48, 1, p.p. 55-62.
18. Коротких О.В., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р. и др. В сб. Блочные носители и катализаторы. Новосибирск.: ИК СО АН СССР, 1990, с. 3-10.
19. Фазлеев М.П., Кетов А.А., Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б. Там же, с. 55-62.
20. Рудина Н.А., Баранник Г.Б., Кетов А.А., Фазлеев М.П. Там же, с. 66-75.
21. Коротких О.В., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р. и др. Способ приготовления хромсодержащего монолитного катализатора сотовой структуры для полного окисления углеводородов и монооксида углерода. А.с. 1839335 (СССР).
22. Шим В.В., Бакланова О.Н., Дуплякин В.К. и др. В сб. Блочные носители и катализаторы. Новосибирск.: ИК СО АН СССР, 1990, с. 27-36.
23. Пилипенко В.И., Баранник Г.Б., Решетникова А.Н. Там же, с. 61-67.
24. Исмагилов З.Р., Баранник Г.Б., Куликовская Н.А. и др. там же, с. 7-16.

INFLUENCE OF FINAL CALCINATION TEMPERATURE AND CALCIUM ADDITION ON THE PROPERTIES OF TITANIA-BASED SULFUR RECOVERY CATALYSTS

Olivier LEGENDRE and Philippe JAEGER

*RHONE-POULENC RECHERCHES, 52 rue de la Haie Coq,
93308 Aubervilliers, France*

Abstract

Compared to traditional alumina Claus catalysts, titania based sulfur recovery catalysts demonstrate improved initial activity for the recovery of elemental sulfur from both hydrogen sulfide and sulfur dioxide and are less prone to aging by sulfation.

The influence of the preparation mode on the properties of titania catalysts is studied in detail :

- With increasing calcination temperature, surface area drastically decreases, whereas mechanical strength goes through a minimum, with only minor modifications of total pore volume and catalytic activity.

- Addition of calcium during catalyst preparation hinders the loss of mechanical properties while allowing a higher calcination temperature.

Hydrothermal aging of such catalysts is therefore limited during operation in the plant.

Outline

- I. INTRODUCTION
- II. FRESH CATALYST
 - II.1. CATALYST PREPARATION
 - II.2. EFFECTS OF CALCIUM AND CALCINATION TEMPERATURE ON TEXTURAL, MECHANICAL AND CATALYTIC PROPERTIES
 - II.2.1. SURFACE AREA
 - II.2.2. POROSITY
 - II.2.3. MECHANICAL PROPERTIES
 - II.2.4. CATALYTIC PERFORMANCE
- III. WORKING CATALYST
 - III.1. CATALYST TEXTURAL AGING IN INDUSTRIAL OPERATION
 - III.2. EVOLUTION OF CRUSH STRENGTH DURING OPERATION
- IV. CONCLUSIONS

REFERENCES

I. INTRODUCTION

- Key features of the modified Claus process :

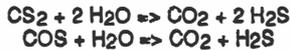
The aim of the Claus process is to recover sulfur from hydrogen sulfide contained in natural gas or produced in the refineries.

In a first step, the hydrogen sulfide is burned in the presence of an amount of air which is adjusted to convert a portion of the gas to sulfur dioxide, and then, in a second step, the resulting gaseous mixture is loaded into a reactor containing a catalyst on which the following reaction takes place :



Unfortunately, secondary reactions between species derived from hydrocarbons and sulfur lead to the undesirable by-products COS and CS₂.

Sulfur contained in these compounds has also to be recovered in order to obtain a better overall sulfur recovery. This is possible by hydrolysis reactions :



These catalytic reactions occur mainly at the high temperature present in the final portion of the first reactor. After these catalytic steps, the sulphur recovery can reach a total value of 92 to 98 %, according to the performances of the process and the catalysts.

Practical design of a regular refinery Claus unit with 2 reactors is as follow :

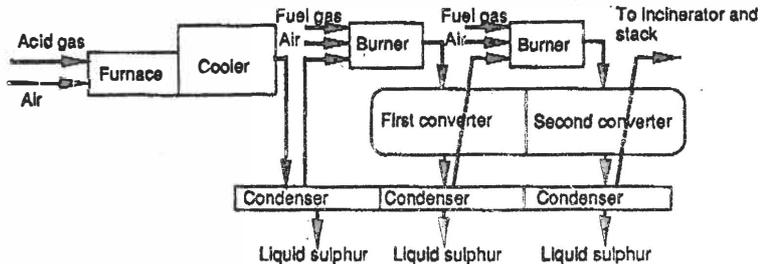


Fig 1 : design of a medium capacity refinery Claus unit

- Titania-based claus catalyst :

Oxygen in the gas stream leads to sulfate formation on the standard alumina Claus catalysts. On the contrary, Titania Claus catalysts are not sulfatables, so they can maintain a much higher Claus conversion for several years. Titania is a definitive answer to sulfate formation in the second and third reactor, leading to Claus conversion better than 90 % of the thermodynamic limit.

COS and CS₂ are generally not treated satisfactorily in a Claus unit equipped with standard alumina catalysts. The reason for this is the slow deactivation of alumina

catalyst over time through sulfate formation with oxygen. During all the life of alumina catalysts, COS and CS₂ can be responsible for 50 % for the sulfur losses in the tail gas.

This important problem was solved at the beginning of the eighties through the research conducted by Rhône-Poulenc and Elf-Aquitaine-Production. Laboratory experiments confirmed the better Claus activity namely through CS₂ hydrolysis activity in presence of up to 2 000 ppm oxygen in first reactor conditions of a new titania-based Claus catalyst : the CRS 31 [1]. The stability of this formula at 98 % CS₂ conversion was shown for a 4 000 hours continuous run [2].

Because, however, the efficiency of Titanium oxide had been known since 1947 [3], the major improvement achieved was to industrialise it in a form suitable to be used in a Claus reactor. This improvement was made through an economical way to produce a shaped catalyst from a selected raw material.

Later, industrial runs on CRS 31 confirmed these laboratory studies. After 14 months of industrial operation, more than 95% of COS/CS₂ conversion was still achieved in first reactor [4, 5]. Moreover, CRS 31 was used in second and third reactors leading to 98.2 % conversion overall, to be compared with the maximum value of 98.8 % allowed by the thermodynamic equilibriums [6].

The major drawback of CRS 31 is that it is more expensive than alumina. But the cost can be reduced by a dual layer in the first reactor. A first layer of alumina near the inlet allows most of the Claus reaction to occur. A second layer of CRS 31 near the outlet is used at the highest temperature to achieve the COS and the CS₂ hydrolysis.

The main advantage of the CRS 31 is improved performance for a longer life time. As it is not sulfatable, it can be used for much longer, namely in second and third reactors. For example, in Japan it has been in use for 13 years ! This fact is important to consider for an economic comparison with alumina catalysts which have a life time of only 3 to 5 years .

II. FRESH CATALYST

II.1. CATALYST PREPARATION

All catalysts were prepared by kneading-extrusion [7,8].

The first step consists into kneading an amorphous and/or poorly crystalline TiO_2 with water, a shaping additive and, optionally, an alkaline earth salt.

The second step is to shape this admixture into predetermined shaped articles. For this purpose, the most economical way is to extrude the paste into cylinders.

The last step consists of thermal treatments to made the catalyst usable in applications above 350°C . After the extrudates are dried, they are calcined between 350 and 900°C for 2 hours in order to obtain different samples.

II.2. EFFECTS OF CALCIUM AND CALCINATION TEMPERATURE ON TEXTURAL, MECHANICAL AND CATALYTIC PROPERTIES

II.2.1. SURFACE AREA

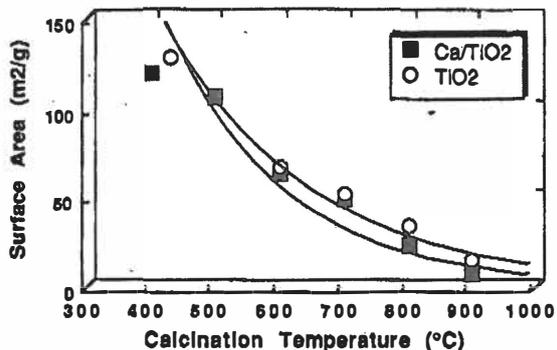


Fig. 2. Relation between calcination temperature and surface area of TiO_2 catalysts.

A dramatic effect of calcination temperature on surface area is observed.

This sharp decrease in the surface area can be explained by the collapse of the micropores in the aggregates of TiO_2 and deconstruction of the textural network because of rutillisation of the anatase raw material above 400°C [9].

II.2.2. POROSITY

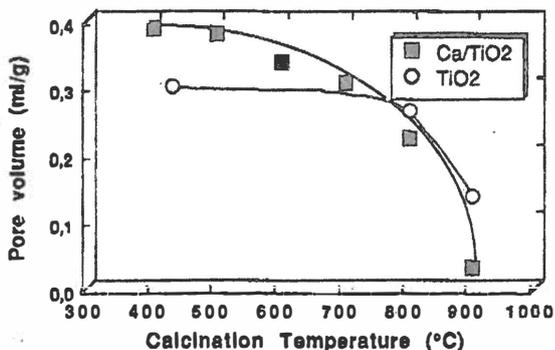


Fig. 3. Relation between calcination temperature and pore volume of TiO₂ catalysts.

A limited effect of the final calcination temperature (up to 750°C) is shown, on this chart, on the porosity of the catalysts.

The phase transformation from anatase into rutile causes the textural network to collapse. Above 750°C, more than 90% of rutile phase is attested. At 650°C, less than 10% of rutile was present in the anatase phase.

II.2.3. MECHANICAL PROPERTIES

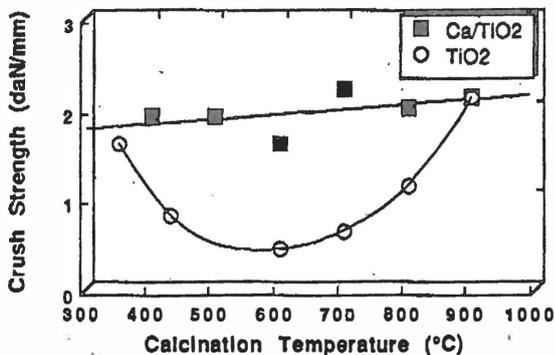


Fig. 4. Crush strength versus calcination temperature for TiO₂ catalysts.

Without calcium, in a broad range of calcination temperatures centered on 600 °C, mechanical resistance of the extrudates are affected.

Calcium addition stabilises mechanical properties.

The decrease of the mechanical resistance of the extrudates without calcium up to 600°C could be explained by a progressive loss of sulfate ions from the sample causing some damage to the network of titanium oxide aggregates. After this step, the collapse of the porosity could enhance the mechanical resistance by loss of pore volume.

For the extrudate with calcium, the sulfate content is localised in the bulk, precipitated on the calcium particles during the kneading step of the shaping. It's because the loss of sulfate ions cannot occur at so low temperature and consequently does not cause a big decrease of the crushing strength.

II.2.4.CATALYTIC PERFORMANCE

The catalysts are tested in two typical sets of conditions for Claus reaction :

- The CS₂ hydrolysis in first reactor conditions
- The Claus reaction in third reactor conditions.

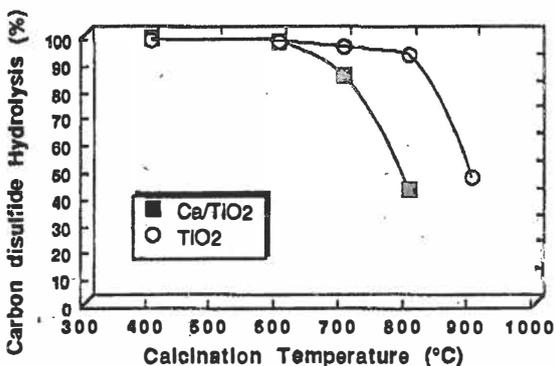


Fig. 5. CS₂ hydrolysis (First reactor conditions : 330 °C, 4% H₂S - 3% SO₂ - 1% CS₂ - 30 % H₂O -N₂ balance.)

In the case of CS₂ hydrolysis, good performances are obtained for both catalysts calcined below 600 °C. It must be remembered that for alumina-based conventional Claus catalysts, in the same hydrolysis conditions, the upper level of performance does not exceed 60%. This is to be compared with the 100% conversion obtained on TiO₂.

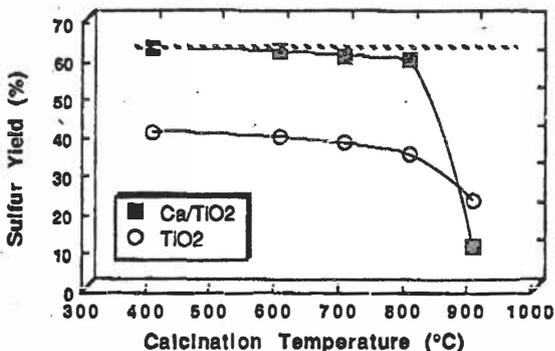


Fig. 6. H₂S / SO₂ conversion (Third reactor conditions : 220 °C, 1% H₂S - 0.5% SO₂ - 30 % H₂O - N₂ balance.)

Calcium improves sulfur removal activity drastically in third reactor conditions. These are the most sulfating conditions in a Claus plant. We simulate these conditions with a low level of H₂S and a low temperature.

To explain the big observed difference between the two catalysts, it is assumed that the surface of the catalyst without calcium is covered by sulfates coming from the raw material. These sulfates do not decompose very rapidly in these third reactor conditions and cause a diffusional constraint during the beginning of the life of this catalyst.

On the contrary, the sulfates of the calcium catalyst are localised around the calcium, in the bulk, and don't disrupt the reaction, even for the same level of sulfate as in the previous catalyst.

III. WORKING CATALYST

III.1. CATALYST TEXTURAL AGING IN INDUSTRIAL OPERATION

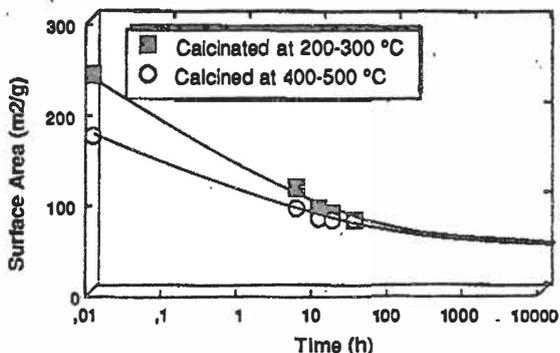


Fig. 7. Variation of surface area as a function of time-on-stream in the first reactor. First reactor conditions : 330 °C, 6% H₂S - 4% SO₂ - 1%CS₂ - 30 % H₂O - N₂ balance.

The previous figure represents the decrease in the surface area of Calcium Titania-based catalyst during the time-on-stream in first reactor conditions.

Initial texture differences level off quickly due to hydrothermal sintering. After 10 hours on stream and whatever the initial surface (or the final calcination temperature) of the catalysts, the result will be the same.

III.2. EVOLUTION OF CRUSH STRENGTH DURING OPERATION

In the following figure, the crush strength evolution as a function of the time on stream of our extrudates, with and without calcium, is compared.

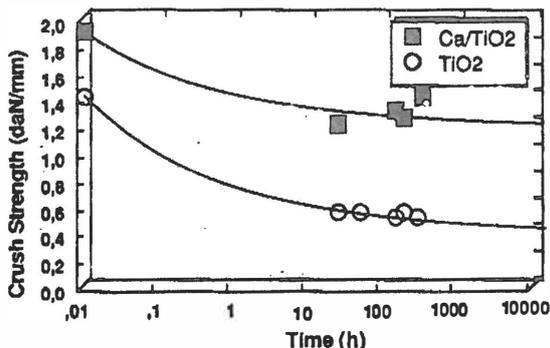


Fig. 9. Variation of crush strength as a function of time-on-stream under simulated reactants for first reactor for titania catalysts activated at 400 °C. (350 °C, 30 % H₂O - N₂ balance).

Crush strength decreases quickly as a function of time-on-run. For the catalysts without calcium, this phenomenon is more pronounced, almost half of the initial value after 40 hours on stream. On another point of view, it must be remembered that strength losses are minimized for catalysts calcined between 400 and 500 °C as shown on figure 4.

Adding calcium increases crush strength on stream (1.5 daN at the equilibrium in comparison to 0.6 daN without calcium) and maintains a higher value as a function of time-on-run (three-fourths of the initial value is maintained after 50 hours on stream).

IV. CONCLUSIONS

Adding calcium addition to a titania-based raw material during the shaping of the catalyst improves CLAUS activity in third reactor conditions and stabilizes TiO₂-based catalysts' crush strength on stream.

The choice of an optimum final calcination temperature for the titania based catalysts gives a more stabilized surface area, leading to a long life-time in both CS₂ hydrolysis and CLAUS reaction.

Our CRS 31 is the only TiO₂-based commercial catalyst formulated on this knowledge : In one plant, it has worked for 11 years !

REFERENCES

- 1 US 4,388,288 and US 4,422,958
- 2 T. DUPIN and R. VOIRIN, Hydrocarbon Processing, November 1982
- 3 R. KETTNER and T. LÜBCKE, "Sulphur 92" Conference
- 4 GB 622 324, 1/03/1947
- 5 Pétrole Informations N° 1628, Novembre 1986
- 6 Pétrole Informations N° 1628, November 1986
- 7 US 4,388,288, EP 38,741, CAN 1,156,210
- 8 US 4,422,958, EP 60,741, CAN 1,171,845
- 9 AW. CZANDERNA, CN. RAMACHANDRA, Trans. Faraday Soc., 54, 1069, 1958

МАЛОУХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СЕРЫ

Б.П.Золотовский, Р.А.Буязов, Г.А.Бухтиярова

Институт катализа СО РАН

В.В.Демин

Щелковское предприятие АО "Агрохим"

А.М.Цыбулевский

ВНИИГАЗ

В настоящее время основным промышленным способом выделения газовой серы является процесс Клауса, в основу которого положена реакция:



На первой, термической стадии сероводород сжигают до серы и диоксида серы, с таким расчетом, чтобы соотношение H_2S и SO_2 в газовом потоке соответствовало стехиометрическому для реакции (1). Далее проводят каталитическую реакцию Клауса, причем технически она осуществляется в две или три стадии, что обусловлено термодинамическими особенностями реакции (1).

В качестве катализаторов процесса Клауса в мировой промышленной практике используют гранулированные бокситы, оксид алюминия, диоксид титана. Как показывает практика, катализаторы на основе бокситов проявляют недостаточно высокую активность в реакциях Клауса и гидролиза COS , CS_2 , содержащихся в технологическом газе в виде примеси, кроме того, быстро дезактивируются вследствие сульфатации. Наиболее устойчивы к сульфатации катализаторы на основе диоксида титана, однако их высокая стоимость и применение сложных технологий при их получении привели к тому, что наиболее распространенными катализаторами процесса Клауса являются алюмооксидные системы. Это обусловлено высокой каталитической активностью в реакции Клауса, относительной дешевизной таких катализаторов и большим разнообразием технологий получения гранулированного оксида алюминия.

Наиболее распространенной в настоящее время технологией производства активного оксида алюминия (АОА) является осаждение растворенного в кислоте или щелочи технического гидрата глинозема соответственно основанием или кислотой, отмывка образовавшегося осадка от солей, его пластификация, формование, сушка и термообработка полученных гранул.

Другие способы основаны на переработке металлического алюминия или его отходов. Как правило, металлический алюминий взаимодействует в водных растворах с образованием гидроксида алюминия с последующей обработкой этого гидроксида до получения гранул нужной формы.

Методы, основанные на переосаждении гидрата глинозема, многостадийны, требуют большого расхода кислот и щелочей, характеризуются большим количеством стоков. Способы, основанные на переработке металлического алюминия, также имеют серьезные недостатки, в первую очередь это нестабильность фазового состава, неравномерность получения отходов и т.д.

В последние годы Институт катализа СО РАН разрабатывает новые методы механохимической и термохимической активации твердых тел. Полученные результаты послужили принципиальной основой для создания новой технологии производства оксида алюминия и его промышленного внедрения на Щелковском предприятии АО "Агрохим".

Кратко рассмотрим физико-химические основы метода термохимической активации кристаллического тригидроксида алюминия - исходного сырья для производства катализаторов процессов Клауса и Сульфрен.

При термообработке кристаллические гидроксиды переходят в оксиды по следующим стадиям:

1. Дегидроксилирование - образование молекулярной воды.
2. Дегидратация - удаление молекулярной воды.
3. Переход кристаллической структуры гидроксида в кристаллическую структуру оксида.

Формально переход кристаллических гидроксидов в оксиды может осуществляться по двум существенно различающимся механизмам.

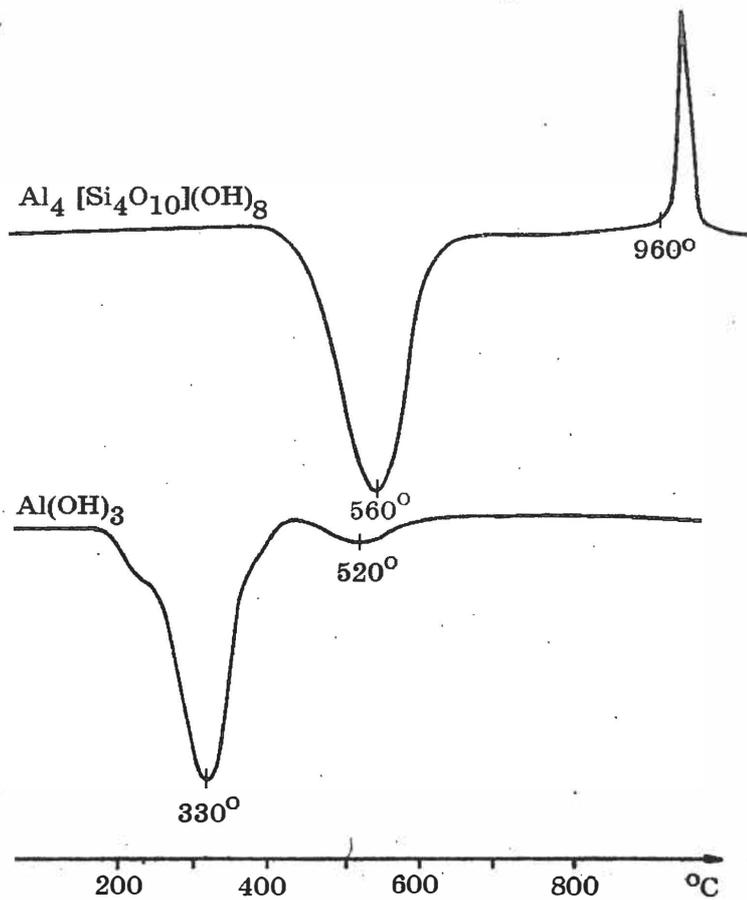
В первом случае, когда вышеупомянутые процессы дегидратации и перестройки кристаллической структуры разделены между собой заметным температурным интервалом и, следовательно, не налагаются друг на друга, стадии процесса можно осуществлять раздельно. Это представляет собой интерес для получения промежуточных состояний между кристаллическими формами гидроксидов и оксидов. Соединения в таком состоянии имеют элементы структуры исходного гидроксида, но состав - приближающийся к составу оксида. При повышении температуры это промежуточное соединение кристаллизуется в оксид.

Такой механизм можно наблюдать при дегидратации каолинита $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$. На кривых нагревания слоистого алюмосиликата каолинита (рис.1) наблюдаются эндотермический эффект в интервале температур 470-680°C и экзотермический эффект в интервале температур 960-1000°C. Первый обусловлен дегидратацией каолинита, образующийся при этом метакаолинит сохраняет слоистую структуру, характерную для исходного каолинита, но в то же время является рентгеноаморфным и соответствует оксиду по составу. Экзотермический эффект в интервале температур 960-1000°C обусловлен кристаллизацией метакаолинита со слоистой структурой в фазу со структурой шпинели.

Совершенно иная картина наблюдается в случае, когда при небольших скоростях нагрева стадия дегидратации совпадает со стадией разрушения исходной кристаллической структуры и перестройкой ее в новую кристаллическую структуру. К такому случаю относится дегидратация гидраргиллита, где малоактивный оксид алюминия ($\chi-Al_2O_3$) образуется уже в процессе дегидратации, т.е. кристаллическая решетка гидроксида перестраивается в новую кристаллическую решетку оксида одновременно с удалением воды (рис.1).

Наибольший интерес для нас представляет реализация преимущественного проведения стадии дегидратации и предотвращение протекания перестройки кислородного каркаса.

Рис.1



Нами было сделано предположение, что скорость дегидратации тригидроксида $Al(III)$ и скорость перестройки кислородного каркаса различны. Можно подобрать такую скорость подъема температуры и, соответственно, дегидратации, при которой будет происходить предпочтительно дегидратация, а глубина перестройки кислородного каркаса окажется незначительной, в идеальном случае ею можно будет пренебречь. Естественно, что для реализации этой операции необходимо сразу же после процесса ограниченной дегидратации предусмотреть быстрое охлаждение образца, т.е. закалку. В противном случае произойдет частичная или полная рекристаллизация.

Наиболее важным параметром при термохимической активации является температура. На рис.2 представлена зависимость содержания исходного тригидроксида и аморфной фазы от температуры в продуктах ТХА, полученных на лабораторной установке при парциальном давлении паров воды 3 КПа и времени активации 2.5с. Расчет содержания исходного тригидроксида алюминия проведен по данным термогравиметрического

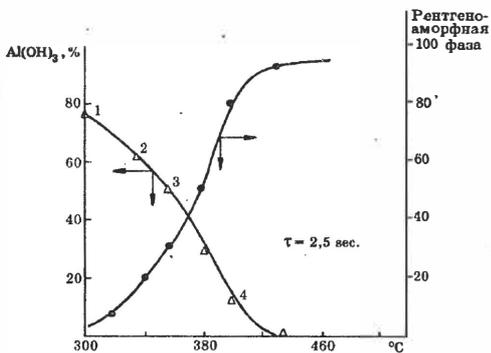
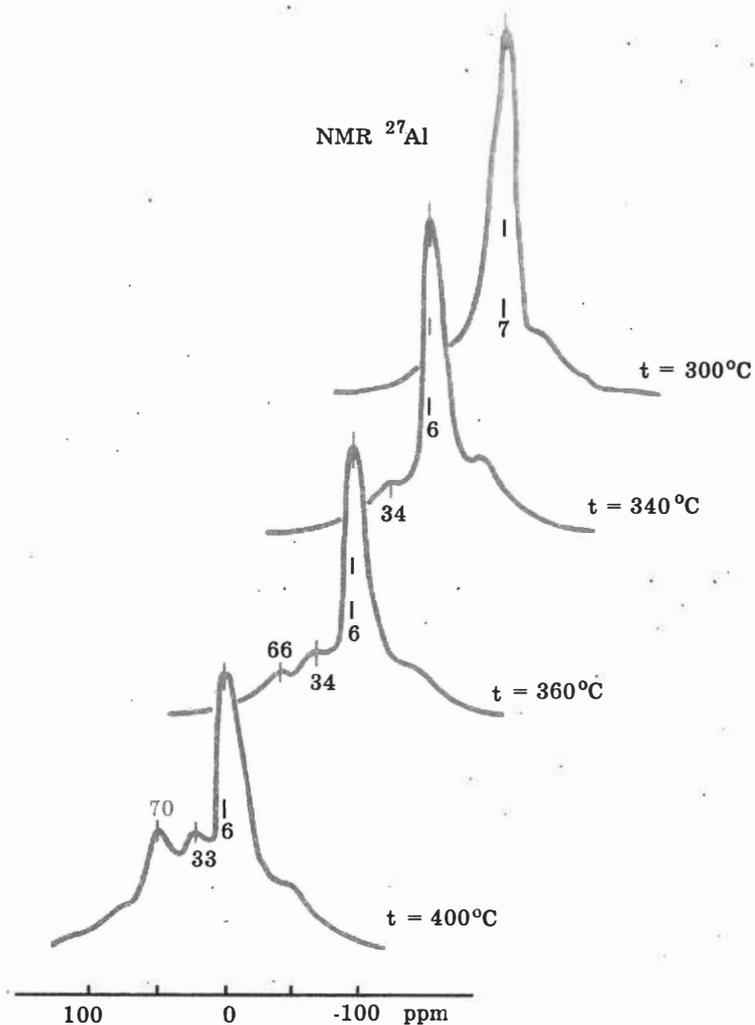


Рис. 2. Содержание тригидроксида и аморфной фазы в образцах в зависимости от температуры активации

анализа. Образец, активированный при $430^{\circ}C$, полностью рентгеноаморфен. При увеличении температуры активации на рентгенограммах появляются широкие галло с межплоскостными расстояниями d/n 2.1\AA , 2.4\AA , 1.4\AA , что соответствует началу формирования в образцах $\chi-Al_2O_3$. В

Рис.3. Спектры ЯМР ^{27}Al в зависимости от температуры активации продукта ТХА.



таблице 1 представлены зависимости температуры начала формирования χ - Al_2O_3 и температуры активации, при которой содержание аморфной фазы составляет не менее 90%, от продолжительности активации.

Таблица 1.

Время активации, сек	Температура, при которой в образцах содержится не менее 9% аморфной фазы, °C	Температура появления в образцах следов χ - Al_2O_3 , C
2.5	420	500
5.0	410	480
7.0	395	460

По данным ЯМР ^{27}Al в исходном тригидроксида алюминия наблюдается один сигнал с хим. сдвигом 5-7 м.д., что соответствует ионам $\text{Al}(111)$ в координации шесть по кислороду. При малых температурах ТХА и времени активации 2.5 сек на спектрах ЯМР ^{27}Al наблюдается появление сигнала с хим. сдвигом 34 м.д. (рис.3).

С увеличением температуры активации и увеличением в образцах количества аморфной фазы сигнал с хим. сдвигом 34 м.д. на спектрах ЯМР ^{27}Al возрастает. Одновременно появляется сигнал с хим. сдвигом 66 м.д., характерный для тетраэдрического окружения иона $\text{Al}(111)$.

На спектрах ЯМР ^{27}Al полностью рентгеноаморфного образца (рис.4) наблюдаются три сигнала с хим. сдвигами 6, 34 и 66-70 м.д., что соответствует ионам алюминия в 6, 5 и 4-х-координированном по кислороду состоянию.

Ранее как нами, так и другими исследователями было обнаружено образование 5-координированного иона алюминия. В соответствии с развиваемыми нами представлениями - это два расположенных рядом 5-координированных иона алюминия. Их можно рассматривать как "парные" льюисовские центры. Сформулированы условия существования пятикоординированных ионов $\text{Al}(111)$:

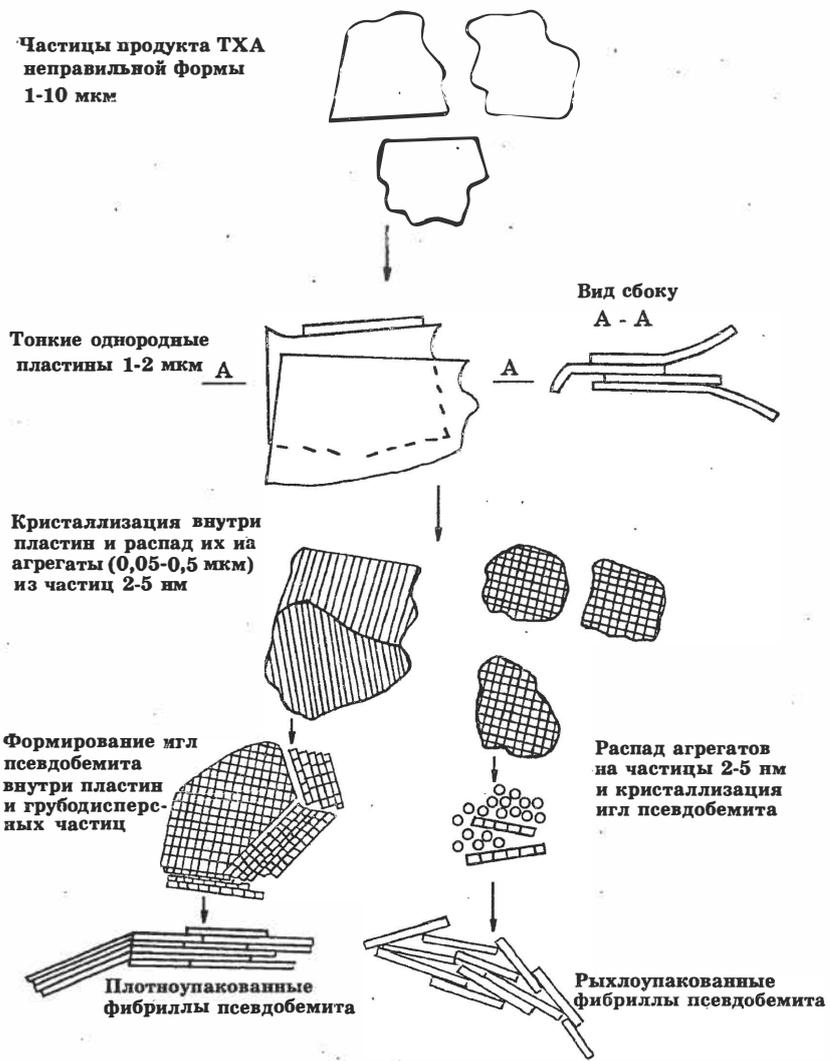


Рис.4 Схема процесса образования псевдобемита из продукта ТХА при старении

а) Структура исходного соединения содержит атомы алюминия в кислородных октаэдрах, в состав которых входят ОН-группы.

б) При термической, механохимической активации и других способах обработки, приводящих к дегидроксилированию, сохраняется слоистость структуры.

в) Молекулярная вода, образующаяся в процессе дегидроксилирования или содержащаяся там изначально, покидает первую координационную сферу иона $Al(III)$.

Из этих условий вытекает, что продукт ТХА имеет слоистую структуру, характерную для исходного тригидроксида алюминия. При дальнейшем росте температуры ТХА и появлении в образцах $\chi-Al_2O_3$ на спектрах ЯМР ^{27}Al исчезает сигнал с хим. сдвигом 34 м.д. По данным ДТА на кривой нагревания рентгеноаморфного продукта ТХА присутствует только один новый (по сравнению с исходным тригидроксидом) экзотермический эффект в области температур 760-830°C. Для выяснения природы этого эффекта была проведена поэффектная прокалка образца под контролем ДТА. Образец, прокаленный при температуре ниже температуры появления экзотермического эффекта, по данным РФА является рентгеноаморфным. После появления экзотермического эффекта в образце наблюдается преимущественно $\eta-Al_2O_3$. Таким образом, экзотермический эффект обусловлен переходом рентгеноаморфного продукта ТХА в $\eta-Al_2O_3$ с кубической упаковкой по кислороду.

Рассмотрим характеристики продукта ТХА, полученного на пилотной установке производительностью до 70 кг/час и времени активации 9 ± 2 сек (табл.2).

Из данных, представленных в таблице 2, следует, что с увеличением в образцах продукта ТХА рентгеноаморфной фазы химическая активность увеличивается, но с появлением в продукте ТХА несовершенного оксида алюминия, близкого по структуре к $\chi-Al_2O_3$, химическая активность уменьшается в два раза. Следовательно, наибольшей активностью обладают образцы, содержащие преимущественно рентгеноаморфную фазу.

Таблица 2.

Температура в зоне обработки, С	$S_{уд.}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Химическая активность, %	Фазовый состав по данным РФА, масс.%	Потери при прокаливании, %
330	56	0.14	73.5	Al(OH) ₃ ¹⁴ AlOOH ^{-3*}	19
350	55	0.2	78.6	Al(OH) ₃ ⁻² AlOOH ^{-2*}	12
380	86	0.24	81	AlOOH ^{-2*}	10
480	240	0.27	45.5	γ -Al ₂ O ₃	5
580	360	0.33	43	γ -Al ₂ O ₃	4

* Остальное - аморфный гидроксид алюминия

У исходного гидраргиллита величина $S_{уд.}$ составляет 4-5 м²/г. Термохимическая активация при 330-380°C приводит к увеличению поверхности до 50-80 м²/г. Увеличение температуры термохимической активации приводит к еще большему увеличению удельной поверхности до величины 350 м²/г.

Таким образом, увеличение температуры термохимической активации от 350 до 550°C и выше приводит к увеличению поверхности образца, но в то же время уменьшается его химическая активность (табл.2). Такая закономерность в изменении величины удельной поверхности в зависимости от температуры ТХА, по-видимому, свидетельствует о наличии в образцах, активированных в интервале 330-380°C, ультрамикropор, недоступных для атомов аргона - газа, используемого при определении площади поверхности. При повышении температуры термохимической активации происходит спекание ультрамикropор, формирование кубической решетки и появление

пор диаметром 20-30А, приводящее к увеличению измеряемой удельной поверхности.

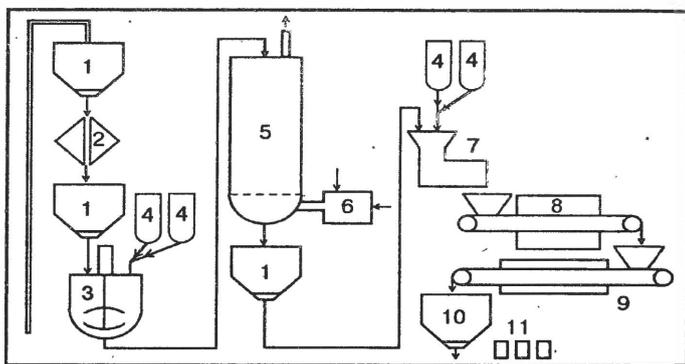
Таким образом, на основании изложенного выше можно утверждать, что в процессе ТХА гиббсита образуется продукт с ультрамикрородами, содержащий 8-12 масс.% воды и обладающий элементами слоистой структуры исходного вещества, в котором катионы алюминия находятся в 4-х, 5- и 6-координированном состоянии. Формирование такого вещества может происходить только в том случае, когда в процессе быстрого нагрева из исходной устойчивой структуры кристаллического гидроксида извлекается часть ее элементов. Такой процесс мы назвали термохимической активацией (ТХА) твердого вещества. Образующаяся при этом слоистая структура продукта ТХА не свойственна новому химическому составу, близкому к $Al_2O_3 \cdot 0.8H_2O$, т.е. оксидному. Однако она уже существенно отличается от исходной структуры. В связи с этим продукт ТХА находится в неравновесном метастабильном состоянии и вследствие этого обладает повышенным запасом энергии и повышенной реакционной способностью.

Знание механизма формирования и роста кристаллов гидроксидов при старении в водных средах позволяет целенаправленно управлять не только их свойствами, но и свойствами получаемых из них оксидов алюминия. В дальнейшем мы остановимся на принципиальных вопросах образования псевдобемита, поскольку он является одним из важнейших полупродуктов получения алюмооксидных носителей и катализаторов.

На начальных этапах старения продукта ТХА по данным ЯМР происходит изменение координации ионов $Al(III)$ от 4- и 5- до октаэдрической, что свидетельствует о гидратации образца. Одновременно в результате появления межфазной границы и расклинивающего давления со стороны жидкой фазы на ограничивающие ее поверхности происходит нарушение связей между элементами слоистой структуры (пластинами), характерных для продукта ТХА. Это приводит к расщеплению грубодисперсных частиц продукта ТХА на тонкие (2-5 нм) пластины и их последующей гидратации. Дальнейшее старение в зависимости от условий

приводит к формированию или байерита, или псевдобемита ($pH < 6$). В последнем случае происходит распад тонких пластин на частицы размером 2-3 нм, кристаллизация в их объеме псевдобемита и последующее формирование из этих частиц тонких игл псевдобемита (1 до 50 нм).

Размер областей когерентного рассеивания (РФА) остается неизменным и равным 3 нм на всем протяжении старения. Эти данные, а также тот факт, что на ранних этапах старения иглы псевдобемита построены из блоков размером 2-3 нм, свидетельствуют о формировании псевдобемита не через растворение, а по механизму, близкому к механизму "ориентированного наращивания". Если иголки получены через стадию распада агрегатов на пластины размером 2-5 нм, то иголки в фибриллах упакованы достаточно рыхло (рис.5). Аналогичное строение фибрилл характерно для псевдобемита, полученного методом осаждения и последующего старения осадков. Однако,



1. Бункера-дозаторы, 2. Дезинтегратор, 3. Реактор гидратации, 4. Мерники, 5. Распылительная сушилка, 6. Газовая топка, 7. Смеситель-формователь, 8. Сушилка, 9. Печь, 10. Узел затаривания, 11. Склад готовой продукции.

Рис. 5. Схема технологии производства катализатора ИКТ-27-22

если иголки псевдобемита формируются минуя стадию распада частиц неправильной формы продукта ТХА на тонкие пластины, затем агрегаты частиц и далее на отдельные частицы размером 2-3 нм, то образуются плотноупакованные фибриллы.

Различное строение фибрилл псевдобемита может оказать существенное влияние на последующие этапы получения из него активного оксида алюминия.

Установление закономерностей процессов термохимической активации технического гидрата глинозема и последующей гидратации явилось принципиальной научной основой для целенаправленного создания технологии получения алюмооксидных катализаторов процессов Клауса и Сульфрен.

В промышленных условиях термохимическую активацию проводят на одном из глиноземных заводов России. При этом полученный полупродукт, используемый в дальнейшем для производства катализаторов процессов Клауса и Сульфрен, имеет следующие характеристики: $S_{уд}$ - 100-160 м²/г, содержание исходного тригидроксида - от 5 до 15 вес.%, содержание влаги - от 8 до 12%.

Полупродукт в мягких контейнерах поступает на Щелковское предприятие АО "Агрохим", где его перегружают в бункер дезинтеграторной установки. Далее ровают механохимическую активацию полупродукта на установке фирмы "Альпина" с производительностью 500 кг/час. При этом, наряду с накоплением избыточной энергии в продукте, происходит интенсивное измельчение, размер частиц уменьшается с 40-60 мкм до 8-12 мкм.

После химической активации полупродукт подают на стадию гидратации, где в присутствии азотной кислоты в течение двух часов рентгеноаморфный полупродукт переходит в псевдобемит. Полученную суспензию псевдобемита подвергают обработке в распылительной сушилке, в результате чего образуется сухой порошок (размер частиц 10-20 мкм) псевдобемита, который является товарным продуктом сам по себе и служит сырьем для получения алюмооксидных катализаторов.

Полученный псевдобемит из бункера накопителя подают в двухстадийный смеситель-формователь непрерывного действия одновременно с растворами азотной кислоты и мочевины. Количество мочевины рассчитывают таким образом, чтобы полностью нейтрализовать выделяющиеся при термообработке оксиды азота. После формовки гранулы сушат в ленточной сушилке и прокаливают в печи ленточного типа при температуре 480-520°C.

Катализатор процесса Клауса ИКТ-27-22 получают в виде черенков диаметром 6-8 мм, имеющих следующие характеристики: $S_{уд}$ - 220-250 м²/г, суммарный объем пор - 0.65см³/г, прочность - 30 кг/см.

В таблице 3 приведены результаты сравнительных испытаний катализаторов процесса Клауса ИКТ-27-22, CR (Rhone-Poulenc) и S-100 (Алкоа), проведенных в однорядном проточном реакторе на гранулах размером 6±1 мм при времени контакта 0.5с, температуре 220°C, составе газовой смеси, об.%.: H₂S - 2, SO₂ - 1, пары воды - 30-35, гелий - остальное до 100%.

Таблица 3. Результаты сравнительных испытаний каталитической реакции Клауса.

Степень превращения H ₂ S и SO ₂ , %						
Катализатор	2 часа		4 часа		6 часов	
	X _{H₂S}	X _{SO₂}	X _{H₂S}	X _{SO₂}	X _{H₂S}	X _{SO₂}
ИКТ-27-22	67	62	72	70	67	64
CR	70	69	69	65	66	65
S-100	72	70	70	68	68	64

Из данных, представленных в таблице 3, следует, что катализатор ИК-27-22 по своим каталитическим свойствам не уступает лучшим зарубежным катализаторам ведущих фирм.

В заключение следует отметить, что технология получения катализатора процесса Клауса характеризуется полным отсутствием стоков и газовых выбросов.

СЕКЦИЯ I

ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕРКАПТАНА

А.В.Мапкина, Ю.А.Савостин, Н.В.Кладова

Институт катализа СО РАН им.Г.К.Борескова

СКТБ катализаторов с опытным заводом, Новосибирск

Производство метионина включает процесс получения метилмеркаптана из метанола и сероводорода



В результате протекания побочных реакций образуется также диметилсульфид, который в среде сероводорода можно превратить в метилмеркаптан



Выполнено исследование по разработке эффективных катализаторов для обоих процессов. Установлено, что наиболее активны и избирательны катализаторы с кислотно-основной парой центров на поверхности, в частности, оксид алюминия, модифицированный щелочными и кислотными добавками. Разработаны способы приготовления катализатора синтеза метилмеркаптана из метанола и сероводорода (ИКТ-31-1) и катализатора конверсии диметилсульфида в среде сероводорода (ИКТ-32-1).

Первой стадией синтеза катализаторов является приготовление водных растворов активных веществ. Затем приготовленный раствор либо наносится в виде аэрозоля на оксидноалюминиевый носитель, включающий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20-30% $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, с большим объемом микропор (радиусом более 100 нм), либо смешивается с гидроксидом алюминия с последующей грануляцией, включающей этапы экструдации и закатывания формованных гранул в шарики. Полученные образцы прокаливают при 400-500°C.

Основные параметры катализаторов:

Внешний вид:	шарики белого цвета
Размер гранул, диаметр, мм	4-6
Насыпная масса, г/см ³	0,74-0,62
Удельная поверхность, м ² /г	300±50
Прочность на раздавливание в стат.условиях, МПа	5

Как показали опытно-промышленные испытания на Волжском ПО "Оргсинтез", разработанные катализаторы ИКТ-31-1 и ИКТ-32-1 по активности и избирательности не уступают лучшим из известных зарубежных катализаторов, предназначенных для синтеза метилмеркаптана, в частности катализаторам, вырабатываемым фирмой Рон Пуленк (Франция). Так, каталитические свойства катализатора ИКТ-32-1 сравнимы со свойствами катализатора "SCS-350" (катализатор для конверсии диметилсульфида в метилмеркаптан), а активность катализатора ИКТ-31-1 выше, чем катализатора "DS", предназначенного для получения метилмеркаптана из метанола и сероводорода, что позволяет снизить температуру реактора и, следовательно, уменьшить затраты энергии.

Выработанный с использованием данных катализаторов метилмеркаптан соответствует требованиям, предъявляемым к его чистоте в процессе производства метионина.

Катализаторы ИКТ-31-1 и ИКТ-32-1 имеют патентную защиту. Выпускаются катализаторы на опытном заводе СКТБ катализаторов и используются в промышленном производстве метионина на Волжском ПО "Органический синтез".

ОКСИДНЫЕ СВС - КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭМАЛЬАГРЕГАТОВ.

Ю.В.Туркин, *Н.П.Анциферова, *П.П.Никитин, Л.А.Чесалов,
*И.И.Абраменко.

Институт физической химии РАН, г.Москва,

* А/О Москвабельмет, г.Москва.

В установках эмалирования проводов для сжигания паров растворителей используются катализаторы, представляющие собой спираль из никромовой проволоки с нанесенным на нее слоем палладия.

В настоящей работе изучалась возможность использования в эмалигрегатах катализаторов, не содержащих драгметаллы. Катализаторы, представляющие собой сложные оксиды со структурой шпинели в системе $Co-Cu-Cr-Al-O$, были получены из исходных оксидов методом СВС. Испытания каталитической активности в модельных условиях при окислении паров растворителей, используемых при эмалировании проводов, позволили оптимизировать состав катализатора и режим его синтеза.

Для промышленных испытаний на горизонтальных эмалигрегатах был изготовлен насыпной катализатор, представляющий собой гранулы в виде экструдатов - "звездочек" диаметром 5мм., длиной 10-15 мм. Катализатор засыпался в контейнеры от отработанных катализаторов КЦМП и помещался в основной агрегат и установку дополнительного дожига (УДЦ). Состав и концентрацию газовой смеси до и после катализатора определяли при помощи фотоионизационного газонализатора ФГ-1 и хромато-масспектрометра Varian 3700.

Испытания показали, что оксидный катализатор в УДЦ обеспечивает снижение концентрации паров растворителей с 2830 мг/м^3 до

45 мг/м³, что соответствует степени очистки 98.5 %. Катализатор КЦМП, содержащий палладий, в аналогичных условиях обеспечивает степень очистки 91.0 %.

Для испытаний на вертикальных эмальагрегатах были изготовлены каталитические плиты в виде сотовых блоков с размером ячейки 2 мм., при толщине стенки 0.3 мм.

Испытания показали, что степень очистки в УДЦ вертикальных агрегатов составила 98.0-99.0 %.

БЛОЧНЫЕ СВС-КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЕНТВЫБРОСОВ.

Д.В.Туркин, Е.Н.Лужкова, Д.М.Мосин*, Р.К.Чужко

Институт физической химии РАН, г.Москва,

* Российский химико-технологический Университет, г.Москва

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены катализаторы в системах Co-Cr-Al-O и Cu-Cr-Al-O . В качестве исходных компонентов использовали порошкообразные оксиды соответствующих металлов и алюминий. Исходные смеси формовали экструзией в сотовые блоки с размерами ячеек 1,8 x 1,8 мм, 2,2 x 2,2 мм, 3,5 x 3,5 мм при толщине стенки 0,21 мм, 0,3 мм, 0,5 мм соответственно. Термообработку блоков проводили в режиме горения.

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, ЭСДО, Оже-спектроскопии изучены фазовый состав и структура синтезированных катализаторов, испытана их активность в реакциях окисления CO и углеводородов.

Система Co-Cr-Al-O .

Во всех изученных образцах основная фаза представляет собой сложный оксид со структурой шпинели типа $\text{Co}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$. В зависимости от соотношения компонентов и режимов синтеза параметр решетки шпинели изменяется в пределах от 8,11 Å (алюминат кобальта) до 8,33 Å (хромит кобальта). Помимо основной фазы в продуктах синтеза присутствуют непрореагировавшие до конца оксиды кобальта и хрома.

На образцах с остановленной волной показано, что взаимодействие в системах происходит стадийно, причем на первой стадии образуется хромит кобальта, имеющий, вероятно, вакансии в

окта-порах, которые затем заполняются атомами алюминия. На ИК-спектрах это приводит к сдвигу полос поглощения валентных колебаний M-O в тетраэдрах и октаэдрах (область $700-400 \text{ см}^{-1}$), аналогичные изменения происходят в области смешанных колебаний M_T-O-M_O ($400-190 \text{ см}^{-1}$). Согласно данным рентгеноструктурного анализа параметр решетки шпинелей при этом уменьшается, что также свидетельствует об увеличении прочности связи M_O-O при вхождении алюминия в структуру шпинели.

Система Cu-Cr-Al-O.

Показано, что при изменении соотношения компонентов и условий синтеза возможно получение продукта, состоящего только из хромита одновалентной меди $CuCrO_2$, или из смеси $CuCrO_2$ и сложного оксида типа $Cu(Cr_xAl_{1-x})_2O_4$, имеющего тетрагональную модификацию. Изучено влияние дисперсности алюминия на характер синтеза и свойств конечного продукта.

Сложный оксид со структурой шпинели синтезировать не удается, что связано с неустойчивостью кубической модификации хромита меди при температуре горения ($t_T > 1000^\circ\text{C}$). Однако введение в исходную смесь небольших количеств кобальта позволяет получить сложный оксид со структурой шпинели типа $(Cu_yCo_{1-y})(Cr_xAl_{1-x})_2O_4$.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов испытывали в реакторе проточного типа в реакциях окисления CO и углеводородов. 100 %-ное превращение CO при содержании его 5 % в воздухе и объемной скорости 10000 час^{-1} достигается при 180°C . Полное окисление углеводородов, чаще всего используемых в лаках, красках и растворителях, при концентрации паров 1 мг/л и объемной скорости 10000 час^{-1} происходит при температурах до 300°C .

**PALLADIUM-RUTHENIUM INTERACTIONS IN CARBON-SUPPORTED CATALYSTS
A TPR-WAXS STUDY**

M.Malenticchi*, F.Pinna**, M.Signoretto**, G. Strukul**, A. Benedetti***
and N. Pernicone****

- * Montecatini Technology S.p.A.
Via Fauser 50, 28100 Novara, Italy
- ** Dept. of Chemistry, University of Venice
Calle Larga S.Marta 2137, 30123 Venice Italy
- *** Dept. of Chemistry, University of Venice
Calle Larga S.Marta 2137, 30123 Venice Italy
- **** Consultant, Via Pansa 7, 28100 Novara, Italy

Abstract

Scope of the work was the evaluation by TPR and WAXS, of the extent of Pd-Ru interactions during catalyst preparation and in the final catalysts. The Pd-Ru system has received little attention until now especially when supported on active carbon, in spite of the fact that both metals are widely used in catalytic hydrogenations. The catalysts were prepared by impregnation of a commercial active carbon with acid solutions of Pd and Ru chlorides.

TPR measurements were performed from 20°C to 850° with a heating rate of 15°C/min, using a 5 % hydrogen-argon mixture. For WAXS experiments under hydrogen an electrically-heated cell was used. The following catalysts were tested: Pd 0.5%, Pd 0.4%-Ru 0.1%, Pd 0.25%-Ru 0.25%, Ru 0.5%. Active carbon, precipitated Ru hydroxide and Ru trichloride were also tested as reference samples.

A different catalytic effect of Pd and Ru was found on hydrogen reduction at 600-800°C of oxygen-containing functional groups on the surface of active carbon. Both TPR and WAXS data showed that, when Ru is coimpregnated with Pd on active carbon, a Pd-Ru interaction at the level of oxide precursors strongly enhances Pd dispersion after reduction of Pd oxide by hydrogen at low temperature. Such higher dispersion, with respect to monometallic Pd catalyst, is maintained at temperatures around 300°C, thus pointing some interaction between the two metal species. This is supported by the splitting of Pd hydride decomposition peak in bimetallic samples reduced at high temperature.

The catalytic behavior of the Pd-Ru/C system in the hydrogenation of benzaldehyde to toluene is also discussed and correlated with the the above-mentioned solid-state properties.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ВЫСОКОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ
С ОТКРЫТОЙ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

В. Н. Анциферов, А. М. Макаров, С. Е. Порозова, М. Ю. Калашникова
Республиканский инженерно-технический центр порошковой
металлургии (РИТЦ ПМ) г. Пермь

В Республиканском инженерно-техническом центре порошковой металлургии проведена разработка и организовано опытное производство катализаторов на новом типе носителей- высокопористых материалах на металлической и неметаллической основе, имеющих предельно высокую пористость и проницаемую сетчато-ячеистую структуру порового пространства.

Показана возможность применения катализаторов для снижения содержания монооксида углерода, водорода, углеводородов (в том числе и бензпирена) и оксидов азота в газовых выбросах транспорта, химических и лакокрасочных производств, энергоустановок; реакторах получения альдегидов и переработки нефти и газа на моторное топливо, предотвращения накопления взрывоопасной концентрации водорода в помещениях.

Основные технические характеристики:

Степень дожига CO, H ₂ и углеводородов	90-100%
Степень восстановления оксидов азота	70-90%
Степень конверсии метана	65-92%
Рабочая температура для дожига CO и C _x H _y	120-800°С
для водорода	30-800°С
для восстановления оксидов азота	250-500°С
для конверсии метана	600-800°С
Удельная нагрузка до	40000 час ⁻¹
Проницаемость по ГОСТ 25283-82	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹ м ²
Пористость	85-95%
Прочность на сжатие	0,2-100 МПа
Плотность	0,1-1,5 г/см ³
Удельная поверхность	1-100 м ² /г
Содержание драгметаллов (Pt, Pd, Rh)	0,1-1%
Средний размер ячеек- пентагондодекаэдров	0,5-4 мм
Размер блоков до	600x300x30 мм

Сетчато-ячеистая упорядоченная структура носителя обеспечивает массо- и теплообмен по всему объему катализатора, увеличивает время контакта газа с рабочей поверхностью и его равномерную газодинамическую и тепловую нагрузку за счет малого гидравлического сопротивления и турбулизации потока газа. Это позволяет на порядок снизить содержание драгметаллов по сравнению с аналогичными проволочными катализаторами дожига фирмы "САТЕС" ФРГ или катализаторами сотовой структуры на носителях фирмы "Corning Glass Works". Наличие канальной пористости в микроструктуре материала обеспечивает высокую проницаемость, тогда как отсутствие сквозных каналов уменьшает вероятность проскока реагентов при высоких удельных нагрузках.

В качестве материала носителей использованы никель, кобальт, железо, медь, нихром, инвар, нержавеющая сталь, мельхиор и специально разработанные керамики на базе доступного сырья.

В частности использованы химически стойкие фарфор, кордиерит, кварц, оксид алюминия, карбиды металлов, стеклоуглерод:

Наименование материала	Потери массы, % через 5 суток					
	10 % NaOH	10 % NH ₄ OH	10 % HNO ₃	10 % H ₂ SO ₄	10% HCl	4 % H ₃ BO ₃
Петалитовый электрофарфор	2.85	2.74	1.55	1.35	1.47	1.71
Кварцевое стекло	2.30	1.60	0.27	0.53	0.48	0.35
Кордиерит	0.63	0.60	0.66	0.78	0.42	0.20

В РИТЦ ПМ освоено опытно-промышленное производство носителей катализаторов с удельным весом 0,3-0,4 г/см³, удельной поверхностью до 100 м²/г, с нанесенным слоем вторичного носителя γ -Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, а также готовых катализаторов.

Возможна поставка оборудования для неразрушающего контроля однородности пористости керамических блоков, наличия в них дефектов и трещин, равномерности нанесения и содержания каталитического слоя на основе драгоценных металлов и оксидов металлов.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Е.З.Голосман, В.И.Якерсон

Новомосковский институт азотной промышленности (НИАП)
г.Новомосковск, Институт органической химии (ИОХ) им.Зелинского РАН
г.Москва

Для процессов экологического катализа Новомосковским институтом азотной промышленности совместно с Институтом органической химии РАН и другими организациями разработана серия высокоактивных, прочных, термостабильных, с пониженной закоксовываемостью, с большим временем пробега цементосодержащих катализаторов.

Работы по созданию и использованию цементосодержащих катализаторов развивались по ряду направлений:

1. Применение цемента резко повышает механическую прочность катализаторов.

2. Эффективность контактов зависит от длительности их пробега и, в частности, от термостабильности; жаростойкость - одно из неотъемлемых свойств глиноземистого цемента.

3. Способы устранения и предотвращения зауглероживания многообразны, один из них - введение основных добавок, в частности, в виде цемента.

4. Высокая реакционная способность цемента использована для выработки путей создания эффективных контактов смешением источника активного компонента, например, гидроксокарбонатов металлов и цемента.

Катализаторы предназначены для охраны окружающей среды в процессах очистки от оксидов азота, органических примесей (бензол, толуол, ксилол, стирол и др.), оксидов углерода, метанола, аммиака, сероводорода, меркаптанов, озона, выбросов газов автотранспорта и др. Разработанные никелевые, медьцинковые, медьцинкмарганцевые, никельмедные, марганецникельмедные, цинковые, фталоцианиновые,

НЦК-1 (НКМ-2В), НЦК-2 (НКМ-2А), НТК-10, НТК-10-7, НТК-10 ФХМ(М), НКО-2-3, ХК, НКО-3Х, ГТТ, КДА-10А, ЦКА-1, ЦКА-2, ФК, КЦ не содержат металлы платиновой группы, готовятся с использованием специальных высокоглиноземистых цементов типа талюм, талюмин. Стоимость катализаторов в несколько раз меньше стоимости платиновых и палладиевых катализаторов.

Активная фаза в этих катализаторах находится в свободном и связанном состоянии, поэтому в этих катализаторах часть активного компонента восстанавливается сразу, другая - постепенно в ходе эксплуатации, что обуславливает длительность пробега и высокую термостабильность используемых контактов.

На основе открытой реакции взаимодействия высокоглиноземистых цементов с простыми и смешанными гидроксокарбонатами металлов с образованием соответствующих гидроксоалюминатов металлов - предшественников активных компонентов катализаторов разработана технология приготовления катализаторов для широкого круга промышленно важных процессов.

Отработана технология их приготовления по малоотходной экологически щадящей ресурсосберегающей технологии. Синтезированные катализаторы в зависимости от условий эксплуатации могут выпускаться в форме таблеток 6x4, 6x3, 5x5 мм, колец 15x15, 15x10 мм, 20x20, 20x15 мм, 10x10 и 10x5 мм, червячков диаметром 5 и длиной 4-15 мм. Осваивается производство формованных катализаторов в форме шариков. Масштабное производство катализаторов методом химического смешения освоено в катализаторном цехе НИАП на специально разработанной установке. Начаты их испытания и использование в промышленности (химической, нефтехимической, металлургической, машиностроительной и других отраслях промышленности) на предприятиях городов Новомосковска, Кемерово, Березники, Полевского, Еревана, Казани, Дзержинска, Гродно, Екатеринбурга, Ташкента, Баку, Волжска, Нижнекамска, Новокуйбышевска, Щекино, Киева и др. /1,2/.

1. Голосман Е.З., Якерсон В.И. Производство и эксплуатация промышленных цементсодержащих катализаторов. Деп.НИИТЭХИМ г.Черкассы 1 сентября 1992 . N 287-хп-92, 434 с.

2. Голосман Е.З., Якерсон В.И. Применение цементсодержащих катализаторов в процессах очистки газовых выбросов. Хим. пром-сть, 1992, N 10, 591-595

СИНТЕЗ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ВАНАДИЙ-ФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Постнов В.Н., Постнова А.М., Новиков А.Г., Кольцов С.И.

НИИ химии Санкт-Петербургского госуниверситета

Задача получения катализаторов с оптимальными свойствами связана с необходимостью тонко регулировать на атомно-молекулярном уровне состав и строение поверхности твердого тела. Подходом к решению этой задачи может служить метод молекулярного наслаивания, разработанный Алексовским и Кольцовым с сотрудниками /1,2/. Регулирование химического состава и строения активных центров катализаторов с помощью данного метода осуществляется за счет проведения в необходимой последовательности заданного числа реакций функциональных групп на поверхности твердого тела с молекулами низкомолекулярного соединения. В результате каждой из них к поверхности присоединяется лишь один монослой структурных единиц соответствующей химической природы, образующих химические связи с нижележащим слоем.

Метод молекулярного наслаивания позволяет синтезировать на поверхности кремнезема и других носителей большинство оксидных систем, получаемых в настоящее время более трудоемкими методами пропитки или керамической технологии. Методика синтеза не содержит операций, связанных с применением органических растворителей и образованием сточных вод.

Ванадий-фосфорные катализаторы с различным расположением элементоксидных слоев получали путем обработки крупнопористого силикагеля парами PCl_3 , VOCl_3 / реакции 1-4 /.



Модифицирование поверхности силикагеля проводили в проточном реакторе при 180°C. Каталитическая активность была исследована в реакциях окисления бензола и пиперилена в малеиновый ангидрид. Было установлено, что задаваемое в процессе синтеза внешнее расположение ванадийоксидных слоев приводит к увеличению выхода целевого продукта и снижению оптимальной температуры проведения реакций окисления бензола и пиперилена. Полученные катализаторы обладали повышенной производительностью по малеиновому ангидриду по сравнению с синтезированными методом пропитки /3,4/.

С применением хлоридов W, Mo, Ti, P, V были получены многозонные катализаторы, содержащие поверхностный ванадийоксидный монослой. Исследование их каталитических свойств в реакции окисления бензола показало, что при увеличении электроотрицательности элемента Э/Э = W, P, Mo, Ti/ в оксидном подслое селективность катализаторов возрастает:

катализатор С-ЭРV	элемент подслоя Э	электроотрицатель- ность	селективность /мол %/
С-WРV	W	2,36	82
С-РРV	P	2,19	78
С-MoРV	Mo	2,16	74
С-РV	Si	1,90	73
С-TiРV	Ti	1,54	64

Таким образом, изменяя химическую природу элемента подслоя, можно регулировать каталитические свойства ванадий-фосфорных катализаторов.

В данной работе было также установлено, что метод молекулярного наслаивания может быть использован и для синтеза ванадий-фосфорных катализаторов окисления бутана в малеиновый ангидрид. Разработана методика синтеза катализатора, обеспечивающая высокий выход /60%.мол./ малеинового ангидрида.

Литература:

1. Кольцов С.И. и др. В кн.: Труды 3 Всес.совещ.по адсорбентам, Л.: Наука, 1971, с. 29-34.
2. Адесковский В.Б. Химия твердых веществ, М.: Высш.шк., 1978, 254.
3. Постнов В.Н. и др. Авт. свид. СССР N795554, БИ N 2, 1981.
4. Постнова А.М., Постнов В.Н., Кольцов С.И. Журн. прикл. химии, 1984, N 7, с. 1465-1469.

Бифункциональные катализаторы полимеризации этилена
Б. А. Кренцель,* В. М. Фролов,* Е. А. Мушина,* Ю. Я. Подольский,* Н. Х. Юсупов,** М. С. Габутдинов,** А. З. Вахбрейт,** С. А. Солодянкин,** Ч. Б. Медведева,** В. Ф. Черевин**

*Институт нефтехимического синтеза Российской Академии Наук, 117912 Москва В-71, Ленинский проспект 29.

**Казанское Акционерное Объединение "Оргсинтез", 420051, Татарстан, Казань, ул. Беломорская 1.

Развитие производства полиэтилена в последние годы характеризуется увеличением доли линейного полиэтилена низкой и средней плотности (ЛПЭНСП) в общем объеме производства. Так, мировое производство ЛПЭНСП в 1990 г. составило 6,88 млн тонн. По прогнозу в 1995 г. оно составит 12,56 млн. тонн.

ЛПЭНСП представляет собой сополимер этилена с α -олефинами. Его получают на металлокомплексных каталитических системах по существенно более простой технологической схеме, чем ранее известный способ получения полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) под высоким давлением. ЛПЭНСП имеет менее разветвленное строение полимерной молекулы, чем ПЭНП, и по своим свойствам занимает промежуточное положение между ПЭНП и полиэтиленом высокой плотности.

В настоящее время в России при промышленном производстве ЛПЭНСП в качестве сомономера используется бутен-1. Вместе с тем известно, что полимер, полученный с использованием других высших α -олефинов или их смесей с бутеном-1, обладает повышенными прочностными свойствами.

Альтернативный путь получения ЛПЭНСП – использование каталитической системы, содержащей активные центры двух типов: олигомеризующий и полимеризующий. Разработке способа получения бифункциональных катализаторов для промышленного производства ЛПЭНСП в одну стадию и посвящена настоящая работа.

Сущность предлагаемого нами способа заключается в закреплении на дегидрированном силикагеле двух разнородных активных центров. В качестве олигомеризующего компонента используются $m-Al$ -органические комплексы с олигоденильными лигандами ($m - Ni$ или Zr). Образующиеся α -олефины сополимеризуются с этиленом под влиянием второго компонента катализатора – титанмагнийсо-

держающего или хромсодержащего соединений.

Формирование M-Al- органического комплекса протекает в результате обменных взаимодействий между MCl_m ($m=2$ или 4) и $Al(i-C_4H_9)_3$ в присутствии диена. Присоединение олигомера бутадиена, изопрена или аллена по связи R-M приводит к стабилизации M-Al- органических соединений вследствие образования π -комплексов полидентантных олигоалкиленильных (на основе 1,3-диенов) или олигоалкилиденных (на основе аллена) лигандов с металлом. Строение и состав M-Al- органических комплексов изучены с использованием ИК-спектральных, хроматографических и хроматомасс-спектральных методов исследования.

Разработанные каталитические системы были использованы для осуществления газофазного процесса получения ЛПЭНСП в одну стадию. Хроматографический анализ циркуляционного газа показал, что каталитическая система действительно проявляет бифункциональность действия, проводя сополимеризацию этилена с его олигомерами, генерируемыми непосредственно в этом же процессе.

Для определения оптимальных условий получения ЛПЭНСП и состава бифункциональных катализаторов в работе использованы приемы и методы математического планирования эксперимента. Синтез катализаторов и проведение всего комплекса соответствующих экспериментов (полимеризация, определение физико-механических свойств образцов полиэтилена, проведение оптимизирующих расчетов) позволили выявить основные зависимости между свойствами конечного продукта и составом катализатора и условиями проведения полимеризации.

Полученные результаты легли в основу технологического регламента на выпуск опытной партии бифункционального катализатора на существующей установке синтеза катализатора S2. При этом установка была дооборудована реактором для синтеза M-Al- органического комплекса. Полученная опытная партия катализатора была использована для проведения опытного пробега на промышленной установке газофазной полимеризации этилена.

Проведено исследование структурного состава образцов ПЭ, полученных на бифункциональных катализаторах, методом ИК-Фурье спектроскопии и выявлена корреляция между видом спектра в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$ и эластическими свойствами ПЭ.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВЫСШИХ СПИРТОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

Г.Г.Волкова, Т.М.Юрьева

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск

Разработка высокоактивного и высокоселективного катализатора включает в себя исследование двух этапов приготовления катализатора:

- обеспечение формирования оксидного соединения-предшественника, которое под воздействием реакционной среды в определенных условиях проявляет максимальную активность и селективность,
- исследование состояния катализатора в условиях реакции с целью определения активного состояния и направленного его синтеза.

Представленная работа была направлена на решение первого этапа разработки катализатора, в которой проведено изучение активности и селективности оксидных медь-кобальт-содержащих соединений в реакции синтеза высших спиртов в зависимости от структуры оксидного соединения и особенностям стабилизации ионов меди и кобальта в них. С этой целью выбраны соединения, обеспечивающие стабилизацию ионов меди и кобальта с различной структурой ближайшего окружения кислородом:

- со структурой типа шпинели, где ионы меди и кобальта имеют как октаэдрическое, так и тетраэдрическое окружение кислородом,
- с кубической структурой - MgO, где ионы металлов имеют октаэдрическое ближайшее окружение,
- со структурой вюрцита - ZnO, где ионы металлов расположены в тетраэдрических позициях.

Для представленных типов соединений изучены условия образования твердых растворов ионов меди и кобальта в них, определены границы их термостойчивости и особенности поведения в реакции гидрирования СО. Показано, что для получения активного катализатора в реакции синтеза высших спиртов определяющую роль играет получение одного химического соединения (твердого раствора), в котором реализуется определенная форма стабилизации ионов меди и кобальта. Природа химического соединения, обеспечение определенной структуры ближайшего окружения кислородом ионов меди и кобальта, термостабильность полученного твердого раствора определяют термостабильность катализатора и избирательность химического взаимодействия. Возможность регулирования этих параметров обеспечивает направленный синтез катализаторов процесса прямого синтеза высших спиртов из синтез-газа. На базе использованного подхода были разработаны медь и медь-кобальт-содержащие катализаторы для следующих двух процессов получения спиртов.

	Процесс 1	Процесс 2
Давление	75 атм	50 атм
Температура	250-290°C	300-350°C
Отношение CO/H ₂	2:1	1:1
Производительность по спиртам	0,3 г/г кат.ч	0,4 г/г кат.ч
Селективность по спиртам	98-99%	65-70%

Состав конденсата (типичный)

C ₁ -ОН	70,3 вес.%	15,3 вес.%
C ₂ -ОН	11,8 вес.%	46,1 вес.%
C ₃ -ОН	6,1 вес.%	8,6 вес.%
C ₄ -ОН	9,3 вес.%	10,3 вес.%
C ₅ -ОН	0,8 вес.%	4,7 вес.%
C ₆ -ОН	1,5 вес.%	2,2 вес.%
вода	0,2 вес.%	12,8 вес.%

Разработка нетрадиционных технологий получения сернокислотного катализатора

Ю.В. Ажикина, Д.О. Иванов, В.Н. Рудин

НИИУФ, Москва

На современном этапе развития производства сернокислотных ванадиевых катализаторов (СВК) большое внимание уделяется повышению их качества за счет модернизации известных технологий и снижению себестоимости при использовании активного компонента и носителя путем утилизации отработанного катализатора (ОВК).

Одной из актуальных задач производства серной кислоты является утилизация токсичных отходов – ОВК, которая до настоящего времени в промышленном масштабе не освоена. Замена ОВК на свежие катализаторы связана с проблемой дефицита сырья; пентоксида ванадия, носителя и щелочных компонентов. В связи с этим наиболее рациональным путем утилизации является синтез свежего катализатора с использованием отработанного.

Предлагаемые разными авторами и применяемые на некоторых заводах способы регенерации ОВК путем подшихтовки к свежей катализаторной массе являются неперспективными, т.к. не устраняют причин инактивации, поэтому срок работы их значительно сокращен.

Нами разработан способ регенерации как активного компонента, так и носителя путем гидрохимической активации гранул ОВК. Он включает гидратацию, механохимическую обработку и приводит к переходу в раствор ванадия и контактных ядов с одновременным изменением физико-механических свойств носителя. При гидратации идут процессы химических превращений, набухания и деструкции пористых гранул. Смесь оксосульфато-ванадатов (IV) и (V) калия, представляющая активный компонент, переходит в сульфаты калия и ванадия. Аналогично разлагаются алюмо,железосолиевые квасцы. В процессе механохимической обработки протекают процессы измельчения и выщелачивания химически активированных гранул ОВК. Дальнейшие операции направлены на восстановление пористой структуры носителя и повышение его удельной поверхности. На образующуюся высокоразвитую поверхность кремнезема осаждаются соединения ванадия введением в пульпу соответствующих ингредиентов. В результате образуется каталитическая паста, превращаемая в гранулы катализатора формовкой, сушкой и прокаливанием. Маточный раствор с контактными ядами и другими примесями после очистки испаряется как жидкие комплексные удобрения. Полученный катализатор обладает высокой активностью при низкой и высокой температурах.

Разработанная технология повышает качество катализатора,

упрощает технологическую схему, экономит сырье и улучшает санитарные условия производства.

Известные в мировой практике способы позволяют получить высокотемпературные СВК на основе диатомита, которые в стандартных, принятых в России условиях (10см СВК помещают с кварцем в проточный реактор и при 485°C пропускают через слой газоводушной смеси, содержащей 10% SO_2 , с объемной скоростью 39600 см³/час) обеспечивают конверсию SO_2 в SO_3 на 85-87% (катализаторы LP-110 "Monsanto" США, C-116-3-NVA "ССЕ" Бельгия). Катализатор типа СВД на основе диатомита Кисатибского месторождения (V_2O_5 -6,5/7.5%; K_2O -9,5/11,5%; SO_3 >16,0%; диатомит-56/63%), синтезированный по предлагаемой технологии, позволяет повышать степень конверсии SO_2 в SO_3 в тех же условиях с 86% до 90%, что снизит выбросы SO_2 различными промышленными системами на 20-30% при мировом производстве серной кислоты 150 млн.т./год.

Разработанная технология основана на предварительном формировании мелкодисперсного, определенного фазового состава, активного компонента с последующим равномерным распределением его на каркасе катализатора, что принципиально отличает способ от мировых аналогов, осуществляющих формирование протоактивного компонента в присутствии SiO_2 . Получаемая удельная поверхность катализатора при использовании нашей технологии на 30% выше, не зависит от свойств носителя (SiO_2); использование технологии позволит увеличить активность любого СВК. Катализатор с указанными свойствами можно получить с незначительными изменениями в аппаратном оформлении на типовой линии производства катализаторов.

Всесторонние исследования позволили разработать новую технологию получения СВК с предварительным модифицированием активного компонента, получаемого смешением основных жидких реагентов, содержащих элементы - К, V, S, существенно повышающую степень конверсии SO_2 в SO_3 .

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ЖИРОВ

Т.О.Ган

Институт нефтехимии и катализа АН РБ, г.Уфа

Как свидетельствует мировой опыт, наиболее действенным фактором повышения эффективности гидрогенизационных процессов является совершенствование катализаторов и их технологий.

За рубежом в качестве катализатора гидрирования жиров используют никель на оксиде кремния в восстановленной и защищенной жиром форме. Катализаторы вырабатывают специализированные фирмы США, Германии, Японии по практически однотипной технологии.

Проблема создания и развития многотоннажного специализированного производства катализаторов гидрирования жиров является актуальной для нашей страны, располагающей 29 гидрогенизационными заводами потенциальной мощностью 1,5 млн. тонн в год.

Процесс каталитического гидрирования жиров представляет собой совокупность ряда реакций, из которых важнейшими являются собственно гидрирование, а также геометрическая и позиционная изомеризация непредельных ацильных групп в триглицеридах. Существующие и перспективные процессы гидрирования жиров требуют от катализатора высокой гидрирующей активности по углерод-углеродным связям при высокой селективности.

Проведенный нами всесторонний анализ и опыт использования указывают на то, что катализатор, предназначенный для получения пищевых гидрированных жиров, должен иметь активность не ниже 50% (при концентрации никеля в масле 0,05% и температуре 180-200°C) и селективность при 140-200° -90-96%.

При этом насыпная плотность катализатора должна быть такова, чтобы он легко удерживался во взвешенном состоянии и не оседал на дно реактора. Поскольку в дальнейшем катализатор отделяют от гидрогенизата фильтрованием и затем повторно используют, он должен обладать высокой фильтруемостью и стабильностью при эксплуатации.

Для решения задачи промышленного производства пассивированного катализатора для гидрирования жиров были изучены физико-химические

закономерности его формирования на всех стадиях приготовления: осаждения основного карбоната никеля на носителе, термообработки до образования оксида никеля на носителе, восстановления оксида никеля, кислородной пассивации металлического никеля.

Установлено, что для получения катализатора, в максимальной степени отвечающего требованиям процесса гидрирования жиров, необходимо достаточно длительное время вызревания осадка в маточном растворе, проведение сушки в потоке газа с интенсивным отводом водяных паров без механических воздействий, проведение восстановления при температуре не более 450°C и пассивации в мягких условиях. С применением Фурье-спектроскопии было показано, что топохимический процесс высокотемпературного гидротермического воздействия на карбонатную структуру сопровождается не только дегидратацией, но и дегидроксилированием поверхности невосстановленного катализатора. Возникающее при этом сочетание высокоразвитой поверхности (до 300 м²/г) с большим объемом пор (до 1 см³/г) существенно повышает активность катализатора в гидрировании жиров. Высокая гидрирующая способность системы "никель-оксид никеля..." достигается при низкотемпературной пассивации восстановленного катализатора до образования на его поверхности 2-3 монослоев оксида никеля.

На основе полученных закономерностей впервые была разработана и внедрена на Уфимском НПЗ малостадийная технология порошкообразного никелевого катализатора с заданными свойствами. По сравнению с технологией таблетированного никелевого катализатора из нее были исключены следующие стадии: прокаливание и размол кизельгура, сушка основного карбоната никеля до остаточной влажности 3%; размол, рассев и смешение высушенного основного карбоната никеля с графитом, таблетирование, разложение основного карбоната никеля в инертном газе. Общий цикл приготовления порошкообразного катализатора стал на 40-50 часов короче, чем у таблетированного, а активность в гидрировании жиров при этом повысилась на 20-30 пунктов.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	3
1. Э.Н.ЮРЧЕНКО, П.Е.КРАМЕРОВА, Н.Г.ЗУБРИЦКАЯ, Т.П.ГАЙДЕЙ. Катализаторы серии ГИПХ	4
2. В.Н.ПАРМОН. Russia's Catalyst Needs and Developments and Deployment of New Technologies.....	10
3. Т.М.ЮРЬЕВА. Катализатор синтеза метанола - проблемы приготовления и активации.....	18
4. Б.Н.КУЗНЕЦОВ. Новые каталитические методы в переработке твердого органического сырья.....	22
5. В.И.ЯКЕРСОН, Е.З.ГОЛОСМАН. Конструирование гетерогенных каталитических систем. Новые цементсодержащие катализаторы.....	31
6. Ю.И.СОЛОВЕЦКИЙ, В.В.ЛУНИН, П.В.РЯБЧЕНКО. Радиационно-термическая технология переработки дезактиви- рованных гетерогенных катализаторов.....	38
7. КРИВОРУЧКО, Ю.Ю. ТАНАШЕВ, В.Н. ПАРМОН. Новая малоотходная технология производства носителей и катализаторов с использованием электронно-лучевой активации кислородсодержащих твердых соединений.....	48
8. ИСМАГИЛОВ, Р.А. ШКРАБИНА, Г.Б. БАРАННИК, М.А. КЕРЖЕНЦЕВ. Новые катализаторы и процессы защиты окружающей среды.....	54
9. OLIVER LEGENDRE AND PHILIPPE JAEGER Influence of final calcination temperature and calcium addition on the properties of titana-based sulfur recovery catalyts.....	65
10. Б.П.ЗОЛОТОВСКИЙ, Р.А.БУЯНОВ, Г.А.БУХТИЯРОВА, В.В.ДЕМИН, А.М.ЦЫБУЛЕВСКИЙ Малоотходная технология алюмооксидных катализаторов выделения газовой серы.....	74
СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ	88
11. А.В.МАШКИНА, Ю.А.САВОСТИН, Н.В.КЛАДОВА Катализаторы для процесса получения метилмеркаптана.....	89
12. Ю.В.ТЮРКИН, Н.П.АНЦИФЕРОВА, П.П.НИКИТИН, Л.А.ЧЕСАЛОВ, И.И.АБРАМЕНКО Оксидные СВС-катализаторы для эмальагрегатов.....	91

13. Ю. В. ТЮРКИН, Е. Н. ЛУЖКОВА, Ю. М. МОЛИН, Р. К. ЧУЖКО Блочные СВС-катализаторы для очистки вентвыбросов.	93
14. M. MALENTACCHI, F. PINNA, M. SIGNORETTO, G. STRUKUL, A. BENEDETTI AND N. PERNICONE Palladium-ruthenium interactions in carbon-supported catalysts; a TRP-WAXS study.	95
15. В. Н. АНЦИФЕРОВ, А. М. МАКАРОВ, С. Е. ПОРОЗОВА, М. Ю. КАЛАШНИКОВА Катализаторы на высокопрочных носителях с открытой ячеистой структурой.	96
16. Е. З. ГОЛОСМАН, В. И. ЯКЕРСОН Промышленные цементсодержащие катализаторы для технологических процессов и охраны окружающей среды.	98
17. В. Н. ПОСТНОВ, А. М. ПОСТНОВА, А. Г. НОВИКОВ, С. И. КОЛЬЦОВ Синтез методом молекулярного наслаивания ванадий-фосфорных катализаторов для получения малеинового ангидрида.	101
18. Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, В. М. ФРОЛОВ, Е. А. МУШИНА, Ю. А. ПОДОЛЬСКИЙ, Н. Х. ЮСУПОВ, М. С. ГАБУТДИНОВ А. З. ВАХБРЕЙТ, С. А. СОЛОДЯНКИН, Ч. Б. МЕДВЕДЕВА, В. Ф. ЧЕРЕВИН Бифункциональные катализаторы полимеризации этилена.	104
19. Г. Г. ВОЛКОВА, Т. М. ЮРЬЕВА Разработка катализатора синтеза высших спиртов из синтез-газа.	106
20. Ю. В. АЖИКИНА, Д. О. ИВАНОВ, В. Н. РУДИН Разработка нетрадиционных технологий получения серноокислотного катализатора.	108
21. Т. О. ГАН Актуальные проблемы производства никелевых катализаторов для гидрирования жиров.	110
22. А. В. АРТЕМОВ Новые промышленные катализаторы процессов гидропероксидного окисления олефинов.	112
23. Е. А. ТАРАБАН, Б. П. ЗОЛОТОВСКИЙ, Л. В. ЕФРЕМОВА, Р. А. БУЯНОВ Технология приготовления алюмооксидных сорбентов.	114
24. С. И. ХОЗЯШЕВ, Н. М. ДАНЧЕНКО, О. В. ЧУМАКОВСКИЙ Установка для получения высокочистых ультрадисперсных порошков электроэрозионным методом.	116
25. В. В. КОРОЛЬКОВ, А. Н. ПАВЛЫЧЕВ, В. И. ТЕСЛЯ, А. С. КАЛУГИН Изучение возможности повышения жаростойкости сплава Fe-Cr-Al в бл к носителе катализатора.	118

26. О.В.КУТОВАЯ, Т.Н.ДОЛГИХ, В.В.КУТОВОЙ Катализаторы окисления аммиака на основе сверхпроводящей керамики	119
27. О.В.КУТОВАЯ, В.В.КУТОВОЙ, Г.И.ГРИНЬ Сорбент для улавливания платины в производстве азотной кислоты .	122
28. А.Н.БУТЕНКО, А.И.РУСИНОВ, В.В.КУТОВОЙ Малосеребряный катализатор производства формальдегида.....	125
29. Ф.К.МУХИТОВА, С.В.КИЯШКО, М.Н.ДАВЫДОВА, А.Л.ЛАПИДУС Иммобилизованные ферментные системы-катализаторы синтеза Фишера-Тропша.	128
30. Н.А. КУПИНА, Л.А. ВОСТРИКОВА, К.Г. ИОНЕ, Г.П. СНЫТНИКОВА Новый фильтрационный материал для доочистки питьевой воды	130
31. М.А. ТРУШЕЧКИНА, М.Р. ФЛИД, В.Н. РОЗАНОВ, И.Л. КУРЛЯНДСКАЯ, И.Г. СОЛОМОНИК Новые катализаторы процессов окислительного хлорирования углеводородов C_1-C_2	132
32. М.Р. ФЛИД, М.Ю. МАРКЕЛОВ, М.Н. ТРУШЕЧКИНА, Б.И. АЗБЕЛЬ, И.И. КУРЛЯНДСКАЯ, И.Г. СОЛОМОНИК Процессы дегидрохлорирования полихлорэтанов в присутствии новых катализаторов	135
33. N.PERNICONE Characterization and testing of water-gas shift catalysts	137
34. А.И.ЛУГОВСКОЙ, А.С.БЕЛЫЙ, С.А.ЛОГИНОВ, Ю.Н.БУБНОВ, В.К.ДУПЛЯКИН Новые катализаторы нефтепереработки и нефтехимии производства ..	138
35. Ф.В.КАЛИНИЧЕНКО, И.А.РЫЖАК Медьсодержащие цеолиты - эффективные катализаторы очистки газов от оксидов азота.....	141
36. Л.М.РОДИН, О.Л.ОВСИЕНКО, Ф.В.КАЛИНИЧЕНКО, И.А.РЫЖАК Некоторые закономерности формирования структуры Cu-Zn-Al катализатора синтеза метанола.....	143
37. С.Ф.ТИХОВ, В.А.САДЫКОВ, Л.А.ИСУПОВА, О.Н.КИМХАЙ Катализаторы для высокотемпературных процессов	145
38. О.В.МАКАРОВА, Т.М.ЮРЬЕВА, Т.А.КРИГЕР, Л.М.ПЛЯСОВА Проблемы активации медно-хромовых оксидных катализаторов.	147
39. Л.П.ДАВЫДОВА, Т.М.ЮРЬЕВА, И.Ш.ИТЕНБЕРГ, Т.П.МИНЮКОВА, М.П.ДЕМЕШКИНА Медномагниеый катализатор дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.	149

40. А.Н.ПЕСТРЯКОВ, А.А.ДАВЫДОВ, М.И.РОЗНИНА Модифицирование серебряных катализаторов окисления метанола в формальдегид	151
41. С.И.СПИВАК, Г.С.ЯБЛОНСКИЙ Кинетическая система контроля качества катализаторов	153
42. Т.В.ТУРКОВА, М.А.КИПНИС, А.Ю.ШАШКОВ Многофункциональные низкопроцентные палладиевые катализаторы корочкового типа для реакций гидрирования, окисления, восстановления оксидов азота	155
43. В.В.КИСЕЛЕВ, П.А.ЧЕРНАВСКИЙ, В.В.ЛУНИН Вибрационный магнитомер для исследования гетерогенных катализаторов	158
44. А.М.КАЗБАН, Г.Ф.ФАЙЗОВ, З.У.СОХИБОВ, Х.С.САОМОВ Переработка отработанных алюмоплатиновых и алюмоплатинорениевых катализаторов	160
45. В.Ш.БАХТАДЗЕ, Ц.Г.ДЖАОШВИЛИ, Н.А.МИКЕНАДЗЕ, Н.Д.ХАРАБАДЗЕ Катализаторы на алюмокальциевом носителе для очистки газов.....	161
46. М.А.КИПНИС, А.Ю.КАЛИНЕВИЧ, В.Ф.ДОВГАНЮК, Л.Г.ДАНИЛОВА, М.А.ПОРУБЛЕВ, Ю.Н.ЗЕЛЕНЦОВ Отечественные катализаторы для процессов получения водорода, аммиака, синтез-газа	163
47. В.С.СТОПСКИЙ, И.А.ФРИДМАН, А.Д.ШЕЙНКМАН Применение анализатора "Магний 704" для контроля магнитных свойств дисперсных никелевых катализаторов.....	166
48. В.С.СТОПСКИЙ, И.А.ФРИДМАН, А.М.ПОДКЛАДЕНКО, Е.В.НАСЛЕДОВА Электромагнитные методы исследования и контроля активности, дисперсного состава и концентрации никелевых катализаторов гидрирования	168
49. В.В.ЛУНИН, А.Ю.ЛОГИНОВ, М.В.ПОПИК, А.А.ИВАНОВ Формирование активной поверхности катализаторов нейтрализации газовых выбросов автотранспорта.....	170
50. В.В.ЛУНИН, Н.Н.КУЗНЕЦОВА, С.Л.ЮДИНА Новый способ получения титан-содержащих катализаторов	172
51. Т.Х.ШОХИРЕВА, Т.М.ЮРЬЕВА, М.П.ДЕМЕШКИНА, Л.Н.ШКУРАТОВА, Н.Г.СКОМОРОХОВА Новый способ получения оксидного катализатора окисления метанола в формальдегид.....	173

52. В. В. МАЛАХОВ, Н. А. ВЛАСОВ, Н. Н. БОЛДЫРЕВА, Л. С. ДОВЛИТОВА Дифференцирующее растворение - новый безэтанольный инструментальный метод фазового анализа гетерогенных катализаторов.....	175
53. В. П. ДОРОНИН, Т. П. СОРОКИНА, В. П. КОНОВАЛОВА, В. И. ГОРДЕНКО Современные катализаторы крекинга нефтяного сырья	177
СЕКЦИЯ 2. ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗА	
54. А. Н. ЛОГИНОВА, М. А. ШАРИХИНА, Н. Н. ТОМИНА, А. В. БАРЛАМОВ, С. А. МИРЗОЛЯНЦ Интенсификация процесса гидроочистки масел и рафинатов с применением новых катализаторов.	180
55. В. Л. АЙЗЕНБЕРГ, С. А. СЕДИНА, С. А. СЫРЧИН, Л. Н. ШИНКАРЕНКО, А. Е. МЫСАК Энзиматический катализ жиросодержащих веществ с помощью экзолипазы микробного происхождения.....	184
56. И. В. КОЖЕВНИКОВ, М. Н. ТИМОФЕЕВА, А. П. КРЫСИН Катализатор и промышленные процессы производства п-замещенных фенолов	186
57. В. М. ЗАРУБИН, Н. Б. ГУБА, И. И. БАРАБАШ Активация и оптимизация каталитического процесса конверсии аммиака в технологиях связанного азота	188
58. М. К. СТАРЧЕВСКИЙ, Ю. А. ПАЗДЕРСКИЙ, И. И. МОИСЕЕВ Cu- и Pd-содержащие контакты в катализе реакций дегидрирования и окислительного дегидрирования алифатических спиртов.	192
59. Г. И. ЖУКОВ, Ю. М. КУЛАЕВ, И. М. ПОГРЕБНЯКОВ Использование катализатора для нейтрализации отработавших газов дизелей на подземном самоходном оборудовании.	195
60. В. В. БАК., П. М. ЩЕРБАКОВ, С. А. ЕГОРОВ, М. Н. ЯКУБОВИЧ Результаты опытных испытаний процесса получения синтетических моторных топлив из природного газа.....	197
61. H. J. LOVINK World growth of energy consumption and the increasing needs for catalytic conversion and hydrotreatments of petroleum fractions	199
62. Е. А. ЕСИПКО, В. А. БОЛДИНОВ, В. Ф. БЛОХИНОВ, Н. Н. ПРОШИН, В. П. ПРОКОФЬЕВ, А. А. КАМЕНСКИЙ Гидрирование масляных рафинатов на цеолитсодержащих катализаторах.....	200
63. В. С. СТОПСКИЙ, И. А. ФРИДМАН, А. Д. ШЕЙНКМАН Магнитная технология отделения дисперсных никелевых катализаторов от реакционных сред.	203

64.Е.М.АЛЬКАЕВА, Т.В.АНДРУШКЕВИЧ, Г.А.ЗЕНКОВЕЦ, М.Г.МАКАРЕНКО Способ получения никотиновой кислоты.....	205
65.В.В.ЛУНИН, А.В.ЗОСИМОВ, Ю.М.МАКСИМОВ, Н.Н.СЫЧЕВ, Л.Н.СВИРИДОВА Новый метод глубокой сероочистки моторных топлив.	207
66.О.П.КЛЕНОВ, А.С.НОСКОВ, И.А.ЗОЛОТАРСКИЙ, Л.Л.ГОГИН, Ю.Ш.МАТРОС Нестационарный каталитический метод производства тепла из метано-воздушных выбросов угольных шахт.....	208
СЕКЦИЯ 3. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ПРОГРАММЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ РОССИИ И ЗАПАДНЫХ ФИРМ	210
67.В.И.БАШИН, А.В.КАЧКИН АО "Катализатор" открыто для сотрудничества.....	211
68.Ю.С.КРЕКНИН Спектрометр рентгеновский сканирующий кристалл-дифракционный портативный "Спектроскан".....	213
69.М. CERBONI CHIMET - a new catalyst manufacturer.....	215
70.SALVATORE ALI Novel Catalysts & Functional Chemicals systems for the Polyolefin Industry.	218
71.Я. ГОМБКЕТЕ Приборы для исследования структуры катализаторов	220

II Международная выставка-семинар “Катализ 94”

**Актуальные проблемы производства катализаторов
и промышленного катализа**

Составители: Т.В.Замулина
Е.Л.Михайленко

Обложка: Э.Э.Разгулиной

Подписано к печати 22.08.1994 Формат 60 × 84/16 Гарнитура Таймс
Усл.печ. л. 8 Заказ № 10 5/1 Тираж 250

Ротапринт Института катализа СО РАН. Новосибирск 90, 1994.



II Международная выставка-семинар "КАТАЛИЗ-94"

13 - 16 сентября 1994 г.

г. Санкт-Петербург

Актуальные проблемы
производства катализаторов
и промышленного катализа

Часть II

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К.БОРЕСКОВА
РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР "ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ"
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОГО ХИМИЧЕСКОГО
ОБЩЕСТВА ИМ. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА**

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
И ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗА**

ТРУДЫ СЕМИНАРА

Санкт-Петербург
13 - 16 сентября 1994г.

(Часть 2)

Новосибирск 1994

УДК 541.128

Отыественный редактор
д.х.н. В.А. Лихолобов

©Институт катализа СО РАН, 1994

СЕКЦИЯ I
ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

(ПРОДОЛЖЕНИЕ)

НОВЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ.

А.В.Артемов.

Московская государственная текстильная академия.

Разработан принципиально новый метод получения однородных молибденсодержащих катализаторов для процессов гидропероксидного окисления олефинов. В отличие от традиционно используемых для этих процессов комплексных молибденсодержащих катализаторов (КМК), новая каталитическая система позволяет существенно (до 97%) увеличить выход оксидов и конверсию гидропероксида (до 98%). Данный метод позволяет получать однородный молибденсодержащий катализатор в течение нескольких минут при комнатной температуре (КМК получают при температуре 90-150°C в течение 2-4 часов). В основе метода получения новых однородных молибденсодержащих катализаторов лежит электроконденсационный (ЭК) метод, основанный на пропускании высокочастотного тока (700-900 кГц, 600-700 В) через жидкую фазу, содержащую крупные частицы молибдена. Эффективность новых каталитических систем была подтверждена в процессах эпексидирования пропилена (табл.1) и нонена-1 (табл.2). Разработанный новый метод получения однородных катализаторов может быть использован и для получения других аналогичных каталитических систем. Заинтересованным лицам и организациям предлагаются электронные системы, специальное реакторное оборудование и технологические режимы получения каталитических систем с использованием ЭК-метода.

Таблица 1.

Эпоксидирование пропилена гидропероксидом этилбензола. 115°C,
 $[ГПЭБ]_0=11$ масс.%, мольное отношение $[C_3H_6]_0:[ГПЭБ]_0:[Mo]_0=10:1:0,001$
 продолжительность процесса 1 час.

Метод приготовления катализатора	$[Mo]_0$ г-атл $\times 10^2$	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	Выход оксида, %
КМК-обычный	2,70	78,6	76,0	59,0
ЭК-метод	2,80	98,2	99,4	97,6
ЭК-метод	2,56	96,3	99,0	95,4
ЭК-метод	2,54	97,8	95,9	93,8
ЭК-метод	2,54	94,5	99,7	94,2
ЭК-метод	2,60	98,2	98,2	96,5

Таблица 2.

Эпоксидирование нонена-1 гидропероксидом этилбензола. 100°C,
 мольное отношение: $[нонен-1]_0:[ГПЭБ]_0=3:1$; $[Mo]_0:[ГПЭБ]_0=0,001:1$,
 продолжительность процесса - 1 час.

Состав жидкой фазы	Метод приготовления Кt	Конверсия ГПЭБ, %	Селективность, %	Выход оксида, %
ГПЭБ+МФК+ЭБ	КМК-обычный	71,4	67,1	47,9
ГПЭБ+МФК+ЭБ	ЭК-метод	93,0	90,3	89,9
ГПЭБ+ТБС+ЭБ	ЭК-метод	72,1	83,5	60,2
ГПЭБ+этанол+ЭБ	ЭК-метод	98,0	92,5	90,6
ГПЭБ+этанол+ЭБ	ЭК-метод	89,4	91,0	81,4
ГПК+этанол+ЭБ	ЭК-метод	90,7	89,6	81,3
H_2O_2 +этанол+ЭБ	КМК-обычный	72,1	64,3	46,4
НУК+этанол+ЭБ	КМК-обычный	86,2	55,5	47,8
H_2O_2 +этанол+ЭБ	ЭК-метод	76,2	89,4	68,1
НУК+этанол+ЭБ	ЭК-метод	79,0	87,9	69,4

МФК-метилфенилкарбинол, ЭБ-этилбензол, ТБС-трет. бутиловый спирт,
 НУК-надусусная кислота.

Технология приготовления алюмооксидных сорбентов.

Тарабан Е.А., Золотовский Б.П., Ефремова Л.В., Буянов Р.А.

Институт катализа СО РАН. Новосибирск

Активный оксид Al(III) широко применяется в промышленном производстве в качестве катализаторов, носителей, сорбентов.

Общепринятые способы производства активного оксида Al(III) в промышленности основаны на переосаждении и характеризуются многостадийностью, большими расходами кислот и щелочей, экологически вредными стоками и газовыми выбросами.

В настоящее время на первый план выдвигаются работы по разработке экологически чистых технологий производства того или иного продукта.

В Институте катализа СО РАН разработана и продолжает совершенствоваться принципиально новая, практически безотходная технология получения активного оксида алюминия.

Эта технология основана на термохимической активации (ТХА) технического гидрата глинозема и представляет собой термическую обработку исходного соединения в определенных условиях. Образующийся в результате термохимической активации продукт - продукт ТХА - представляет собой качественно новое оксидно-гидроксидное метастабильное состояние вещества с повышенной реакционной способностью. Именно продукт ТХА является тем уникальным соединением, которое дает возможность синтезировать широкий ассортимент носителей и сорбентов. Технология, основанная на методе ТХА, позволяет получать активный оксид алюминия, исключая стадии растворения технического гидрата глинозема, повторного осаждения, отмывки осадков; значительно сократить, а в ряде случаев и исключить вредные стоки. Технология проста в аппаратном оформлении и обслуживании, обладает гибкостью и легкостью регулирования свойств продуктов с хорошей воспроизводимостью.

Несколько слов об основном ассортименте сорбентов на основе оксида Al(III), которые можно синтезировать с использованием разработанной технологии.

1. Разработан способ получения устойчивого к истиранию микросферического оксида Al(III) ($S_{уд}=120-200\text{м}^2/\text{г}$, $V_{пор}=0,25-0,45\text{см}^3/\text{г}$, размер частиц - 30-90нм). Этот сорбент может использоваться в аппаратах с кипящим слоем.

Технология получения микросферического оксида $Al(III)$ осуществлена в полупромышленных масштабах и принята к промышленной реализации.

2. Для сорбции примесей в жидкой фазе (например, фенолов); очистки и осушки масел; сорбции хлоридов из потока водорода в процессе каталитического реформинга можно использовать мелкосферический оксид $Al(III)$ ($S_{уд}=150-300 м^2/г$, $V_{пор}=0,5-0,6 см^3/г$, прочность - $80 кг/см^2$).

3. Адсорбент-осушитель ($S_{уд}=250-350 м^2/г$, $V_{пор}=0,4-0,5 см^3/г$, прочность $50-70 кг/см^2$), представляющий собой активный оксид $Al(III)$, сформованный в виде шариков или черенков, используют для конденсации серы в процессе Сульфрен. Перспективен этот сорбент и в применении к осушке газов (например, воздуха, идущего на озонирование). Адсорбент-осушитель, приготовленный по технологии, основанной на методе ТХА, успешно работает на заводе органического синтеза (г.Волжский).

4. Особый класс сорбентов - углерод-минеральные сорбенты с высоко-развитой удельной поверхностью ($S_{уд}=800-1500 м^2/г$, $V_{пор}=0,5-0,7 см^3/г$, прочность $30-50 кг/см^2$). Могут быть сформованы в виде блоков, колец, черенков. Такие сорбенты обладают уникальными свойствами: Их поверхность имеет гидрофобные и гидрофильные центры. Отсюда и очень важная область их применения: очистка питьевой воды как от органических, так и неорганических примесей. Большая область применения - очистка природного газа, подготовка его к транспорту. Благодаря свойствам углерод-минеральных сорбентов, одновременно возможны и осушка газа от воды, и отбензинивание. К неоспоримым преимуществам углерод-минеральных сорбентов можно добавить и дешевизну их изготовления по предлагаемой технологии.

Таков основной ассортимент алюмооксидных сорбентов, которые синтезируются с использованием технологии по методу ТХА. Однако возможности этой новой технологии не исчерпываются получением лишь перечисленных сорбентов, область ее применения расширяется и развивается.

УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫМ МЕТОДОМ

С.И.Хозяшев, Н.М.Данченко, О.В.Чумаковский

Уральский электрохимический комбинат, г.Новоуральск

Методом электроэрозионного диспергирования металлов в диэлектрической жидкости можно получать уникальные материалы для современной техники, обладающие комплексом принципиально новых свойств - ультрадисперсные и высокочистые порошки [1,2]. В качестве диспергируемого материала могут быть использованы металлы, сплавы и другие электропроводные композиции. Чистота получаемых порошков, в основном, определяется чистотой исходных материалов и дисперсионной среды. Состав получаемых порошков может существенно отличаться от состава исходного диспергируемого материала и, в частности, содержать метастабильные быстроокаленные фазы, которые сложно или невозможно получать иными способами.

Размеры получаемых частиц, кроме состава исходного материала и вида дисперсионной среды, в значительной степени зависят от условий и режима диспергирования, поэтому для приготовления высокодисперсных и особо чистых порошков была создана специальная установка [3]. Эта усовершенствованная автоматическая установка отличается от используемых ранее (см., например, [2]) сложным вращением верхнего электрода - вращение электрода вокруг своей оси и вращение этой оси по заданному радиусу. Внедрение предложенного новшества позволяет равномерно срабатывать торцевые поверхности обоих электродов и с большой точностью (3-5 мкм) поддерживать величину разрядного промежутка, увеличивает эффективность процесса диспергирования и позволяет получать более мелкие порошки со стабильным гранулометрическим составом.

В состав установки входит релаксационный RC-генератор с малой разрядной емкостью (0,05-10,0 мкф), который позволяет вести процесс

диспергирования очень короткими, но высокоамплитудными импульсами тока с малой энергией единичного разряда (0,5-50 мДж) и с частотой до 200 кГц.

Представленный вариант установки предназначен, в основном, для ведения процесса в дистиллированной воде. Это связано с тем, что наиболее чистыми получаются порошки, диспергируемые в воде и в жидких инертных газах, а при диспергировании в других жидкостях на поверхности порошков могут образоваться продукты термодеструкции этих жидкостей.

На установке проводилось диспергирование в воде различных образцов платины, родия, золота, серебра, никеля, меди, вольфрама, молибдена, алюминия, индия, свинца и других металлов, а также их сплавов. Изучены структура и состав порошков.

Отмечено что полученные на описанной установке порошки могут успешно применяться в различных областях техники и, прежде всего, для формирования пористых сред, а также в катализе.

1. А.с. 70000 СССР. Способ получения порошков и устройство для его осуществления /Б.Р.Лазаренко, Н.И.Лазаренко/ Открытия. Изобретения. - 1964. -N22. -с.120.
2. Данченко Н.М., Хозяшев С.И., Чумаковский О.В. Получение ультра - дисперсных порошков методом электроэрозионного диспергирования металлов в воде. Тезисы докладов ХУІ Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии. Свердловск, 1989, ч.1, с.169-170.
3. А.с. 1822032 СССР. Устройство для электроэрозионного диспергирования металлов /Хозяшев С.И., Данченко Н.М., Корюков А.С./.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЖАРСТОЙКОСТИ СПЛАВА Fe-Cr-Al В БЛОКЕ-НОСИТЕЛЕ КАТАЛИЗАТОРА

В.В.Корольков, А.Н.Павлычев, В.И.Тесля, А.С.Калугин*

Уральский электрохимический комбинат, г.Новоуральск, Свердловская область, *НТП "РАЗИС", АО "Сталепрокатный завод", г.Санкт-Петербург

Блок каталитического нейтрализатора отработавших газов двигателя внутреннего сгорания эксплуатируется при высоких температурах, достигающих в пиковых режимах 1250°C. К материалу блока предъявляются жесткие требования по жаростойкости. Металлический блок изготавливается из сплавов системы Fe-Cr-Al. Высокое сопротивление окислению этих сплавов обусловлено формированием на поверхности металла защитного слоя, состоящего в основном из окиси алюминия. В связи с тем, что для изготовления блока используется тонкая лента толщиной 0.05 мм, количество алюминия, необходимое для поступления к поверхности и образования слоя окиси, ограничено.

Результаты исследований жаростойкости сплавов при 1200°C показали, что стадия катастрофического окисления сплавов наступает после достижения в ленте определенной, примерно одинаковой для всех исследованных сплавов, "критической" концентрации алюминия.

Таким образом, для повышения жаростойкости сплавов необходимо стремиться, с одной стороны, повысить содержание алюминия в сплаве, с другой - оптимизировать скорость расходования алюминия на формирование защитного слоя. Повышение содержания алюминия в сплаве при получении ленты традиционным металлургическим путем возможно лишь до уровня, не превышающего 5,5%, поскольку при большем содержании алюминия прокатка ленты становится затруднительной.

Оптимизация скорости расходования алюминия при формировании защитного окисного слоя, характеризуемой константой скорости окисления, достигается введением в сплав микродобавок. В работе проанализированы известные данные и результаты собственных исследований о влиянии на константу скорости окисления одной из наиболее эффективных добавок - иттрия и определено оптимальное содержание иттрия в сплаве Fe - 20% Cr - 5% Al.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ

О.В.Кутовая, Т.Н.Долгих, В.В.Кутовой

Харьковский политехнический институт,
Институт монокристаллов АН Украины, Украина

Лучшими катализаторами для процесса окисления аммиака до оксида азота (II) в производстве азотной кислоты, по-прежнему, остаются платиновые контакты. В то же время исследования по замене платиновых катализаторов на неплатиновые являются весьма актуальными в связи с большой дефицитностью и высокой стоимостью металлов платиновой группы. До настоящего времени эта проблема полностью не решена.

Нами ведутся экспериментально-теоретические исследования в этом направлении. В отличие от ранее проведенных работ по получению неплатиновых контактов для гетерогенного окисления аммиака до оксида азота (II) исходным материалом для синтеза катализаторов послужили высокотемпературные сверхпроводящие системы на основе Y-Ba-Cu-O керамики. Как известно, в системе Y-Ba-Cu-O могут обратимо протекать процессы сорбции-десорбции кислорода, что является благоприятным фактором для катализа.

Для экспериментального исследования каталитических свойств использовали сложнооксидные системы дефектной перовскитной структуры, содержащие в своем составе оксиды редкоземельных и переходных металлов. Соединения на основе Y-Ba-Cu-O были получены твердофазным взаимодействием оксидов иттрия, бария и меди с добавлением оксидов бериллия, хрома, ниобия и других элементов для целенаправленного изменения каталитических свойств. Синтез материалов вели при температуре 950°C в течение 5 часов.

Полученные образцы катализаторов в виде гранул размером 2-3 мм испытывались на активность и селективность на лабораторной установке, предназначенной для гетерогенного окисления аммиака до оксидов азота (II). Высота слоя катализатора составляла 35 мм. Время контактирования

аммиачно-воздушной смеси с катализатором - $7,3 \cdot 10^{-2}$ с. Процесс проводили в температурном интервале 750-920°C.

Степень окисления аммиака в зависимости от температуры катализатора представлена в таблице. Максимальной активностью из числа испытанных материалов обладает образец состава $Y\text{Ve}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$. Степень превращения аммиака в оксид азота (II) при его использовании достигает 98%. После 40 часов непрерывной работы активность катализатора стабилизируется на уровне 96%. Некоторое снижение активности после 40 часов работы в аммиачно-воздушной среде происходит у всех образцов. Наряду с этим наблюдается уменьшение объемной доли сверхпроводящей фазы и незначительное понижение температуры перехода исследуемых материалов в сверхпроводящее состояние. Непродолжительный отжиг в кислороде или воздушной среде позволяет полностью восстановить сверхпроводящие и каталитические свойства образцов.

Таблица

Катализатор	Температура, °C		
	800	850	920
$YNb_{1,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_7$	50	58	55
$YZr_{1,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Cu}_3\text{O}_7$	65	72	70
$Y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	75	83	79
$Y\text{Ve}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	86	96	90

Установлена симбатность изменения сверхпроводящих и каталитических свойств сложнооксидных систем.

Для сравнительной оценки каталитической активности и селективности исследуемых материалов были испытаны известные неплатиновые катализаторы, применяемые в странах СНГ в качестве второй ступени

двухступенчатого катализатора (первая ступень - платиновые сетки, вторая - неплатиновый катализатор). Эксперимент проводили без платинового контакта. В данных условиях на $Y\text{Vc}_{1,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Cu}_3\text{O}_7$ степень окисления аммиака до оксида азота (II) была на 14% выше, чем на железо-хромовом катализаторе.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно утверждать перспективность разработки катализаторов на основе сверхпроводящей керамики, в частности, Y-Ba-Cu-O системы для каталитических процессов окисления.

СОРБЕНТ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ПЛАТИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

О.В.Кутовая, В.В.Кутовой, Г.И.Гринь

Харьковский политехнический институт, Украина

Процесс окисления аммиака в производстве азотной кислоты сопровождается значительными потерями платинового катализатора. Одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов уменьшения безвозвратных потерь платины для стран СНГ является применение сорбентов на основе оксидов щелочноземельных металлов, в частности, оксида кальция,

Основная проблема использования этого метода заключается в разработке такого состава сорбента, который, наряду с высокой степенью улавливания платины, обладал бы и необходимыми эксплуатационными характеристиками.

Задача повышения эффективности использования сорбентов на основе оксида кальция решалась нами путем добавления к основному компоненту борной кислоты или натриевой соли борной кислоты. Наличие этих соединений изменяет структуру сорбента и способствует развитию его активной поверхности.

Для выяснения химизма формирования сорбента исследовались физико-химические процессы, протекающие во время его приготовления при термообработке как в отдельных кристаллических фазах, так и в системах, состоящих из смеси различных компонентов. Химический состав сорбента включает соединения типа $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$. Проведенные исследования показали, что образование подобных соединений придает поглотительному составу дополнительную химическую стойкость (снижает способность оксида кальция к процессам гидратации и карбонизации) и механическую прочность.

Введение борной кислоты или ее натриевой соли в исходный состав существенно влияет на состояние активной поверхности сорбента. Величина общей удельной поверхности увеличивается более, чем в 10 раз и составляет

7,5-13 м²/г. Анализ пористой структуры показал, что добавление этих веществ непосредственно не влияет на величину общей пористости сорбента, а изменяет характер распределения пор по эффективным радиусам. Борная кислота и тетраборат натрия снижают степень усадки поглотительного состава во время термической обработки и способствуют сохранению пористости. После прокалки сорбента остается пористый каркас, поры которого имеют эффективный радиус, в основном от 10 до 6000 нм. Также появляются хаотично расположенные мелкие поры радиусом 4-10 нм и супермакропоры с эффективным радиусом 6000-10000 нм. Формируются многочисленные пересекающие друг друга каналы.

Сравнение пористой структуры сорбента до и после его работы наглядно показывают, что заполнение пор образующимися с платиной соединениями наиболее интенсивно происходит в интервале 10-3000 нм. С точки зрения поглощения платиноидов, пористые структуры, формирующиеся при добавлении в поглотительный состав борной кислоты или ее натриевой соли, являются более эффективными. Это подтверждает и химический анализ на суммарное содержание платиновых металлов в отработанном сорбенте. Разработанный поглотительный состав насыщается платиноидами в 1,7-2 раза больше по сравнению с известными составами на основе оксида кальция.

Количественный анализ отработанного сорбента показал, что поверхностный слой обогащен платиной приблизительно в 6 раз больше по сравнению с ее концентрацией после измельчения. Следовательно, поглощение платины происходит доступной поверхностью, которую определяет пористая структура сорбента.

Опытно-промышленная партия сорбента испытывалась в агрегатах УКЛ-7 производства азотной кислоты на азотно-туковом заводе Прикаспийского горнометаллургического комбината. Степень улавливания платины при испытаниях составила 70%. Время работы сорбента соответствовало сроку пробега платиновых сеток. Разрушения сорбента в контактном аппарате не наблюдалось.

Таким образом, разработанный поглотительный состав на основе оксида кальция с добавлением борной кислоты или ее натриевой соли позволяет получить сорбент, обладающий необходимой механической прочностью и влагоустойчивостью, а также достаточно высокой степенью улавливания теряемой платины, что позволяет расширить масштабы его использования в промышленности.

Возможна наработка промышленных партий сорбента для загрузки в контактный аппарат.

МАЛОСЕРЕБРЯНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА

Бутенко А.Н., Русинов А.И., Кутовой В.В.

ХПИ, Харьков

Проблема создания промышленных малосеребряных катализаторов окислительной конверсии метанола в формальдегид во многом определяется решением вопроса стабилизации дисперсной структуры серебра на поверхности носителя. Дело в том, что в процессе длительной эксплуатации катализатора в восстановительной среде при 600-700°C происходит спекание мелких частиц серебра в крупные конгломераты, в результате сокращается удельная поверхность серебра, доступная для катализа, и, как следствие, падает активность катализатора.

Затормозить процесс спекания при приготовлении катализатора возможно путем одновременного формирования на поверхности носителя частиц металлического серебра и оксидов, которые будут играть роль барьеров, пространственно разделяющих частицы серебра и затрудняющих их агломерирование.

Приготовить такой катализатор можно методом совместного осаждения. Для этого в раствор, пропитывающий гранулы носителя, помимо соли серебра вводили соединения, способные при термическом разложении образовывать оксиды. Выбор оксидов проводили исходя из требований термостойкости, трудной восстанавливаемости, нерастворимости в воде, наличия кислотных или аморфных свойств. Совокупности этих требований удовлетворяют следующие оксиды, выбранные нами для исследований: BeO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Ga_2O_3 , Ce_2O_3 , ZrO_2 .

Для изучения активности готовили катализаторы с массовой долей серебра 10% и атомным соотношением серебро:металл оксид-модификатора равным 1:2.

В качестве носителя для катализаторов использовали пемзу.

Для исследований использовали водно-метанольный раствор с массовой долей метанола 70%, нагрузка по метанолу составляла 90 г/см²·ч;

температуру процесса выдерживали 655°C; мольное отношение кислород:метанол равнялось 0.38.

В результате исследований была установлена зависимость между выходом формальдегида и кислотностью модифицирующего оксида. Наибольший выход наблюдается у катализаторов, модифицированных оксидом кремния (IV).

С целью нахождения оптимальных кислотных свойств поверхности катализаторов проводили эксперименты по изучению активности катализаторов, у которых на поверхности носителя одновременно формировали частицы серебра и двух оксидов. Варьируя мольное отношение между оксидами, можно изменять кислотно-основные свойства поверхности в довольно широких пределах.

Из двойных оксидных систем изучали только те, которые в качестве одного компонента содержали оксид кремния (IV).

Всего нами было изучено 6 систем: Ag-BcO-SiO_2 , $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

Как и предыдущие, катализаторы готовили методом совместного осаждения, с массовой долей серебра 10% и атомным отношением серебро:сумма металлов оксидов равным 1:2.

Среди изученных систем наиболее перспективной оказалась серебро-алюмосиликатная. Она обеспечивает больший выход формальдегида, чем промышленный пемзосеребряный катализатор, в котором массовая доля серебра 36%. Показатели процесса (мольная селективность по формальдегиду, конверсия метанола, выход формальдегида) на серебро-алюмосиликатных катализаторах характеризуются экстремальной зависимостью от соотношения модифицирующих оксидов в них.

В производственных условиях Северодонецкого ПО "Азот" была наработана промышленная партия малосеребряного катализатора, модифицированного системой оксидов кремния (IV) и алюминия (III) в количестве 60 кг, необходимом для полной загрузки в один контактный аппарат. Массовая доля серебра в катализаторе составляла 15%. При технологических параметрах ведения процесса, принятых в производстве

формальдегида на пемзосеребряном катализаторе, испытуемый катализатор "пробежал" 256 суток и не потерял активности. Формалин, получаемый на предлагаемом катализаторе, за все время его работы соответствовал ГОСТ 1625-89. Катализатор отличается от промышленного более высокой активностью, меньшим содержанием серебра и большей продолжительностью работы.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ФЕРМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ - КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Мухитова Ф.К., Кияшко С.В., Давыдова М.Н., Лапидус А.Л.,

Казанский институт биологии КНЦ РАН,
Институт органической химии РАН, Москва

Каталитические синтезы на основе окиси углерода и водорода лежат в основе промышленных методов получения углеводородов и ряда кислородсодержащих продуктов. В целом, эти процессы носят название синтезов Фишера-Тропша. Одной из основных задач в развитии этих синтезов является изыскание высокоэффективных и селективных катализаторов. Одним из направлений поиска таких катализаторов может быть применение микроорганизмов. Мы сообщали о возможности синтеза органических соединений (жидких углеводородов и кислородсодержащих соединений) из окиси углерода и молекулярного водорода при катализе экстрактами клеток сульфатредуцирующих бактерий и о влиянии различных параметров на выход и состав продуктов ферментативного синтеза¹. Биокатализатор на основе экстрактов клеток обладает высокой активностью по отношению к субстратам синтеза Фишера-Тропша, имеет в своем составе металлы Fe, Ni, Mn и действует в интервале низких температур от 30° до 80°С. Максимальный выход продуктов синтеза (парафиновые углеводороды C₈-C₂₄, метиловый и этиловый спирты, уксусная кислота) обнаруживается при соотношении CO:H₂ = 1:9. Анализ распределения продуктов по молекулярной массе свидетельствует о корреляции экспериментального распределения с уравнением Шульца-Флори. При концентрации CO выше 40% коэффициент корреляции составляет 0.85, при концентрации CO более 70% коэффициент корреляции близок к 1. При увеличении давления от атмосферного до 5.0 МПа закономерности биокатализа, в целом, сохраняются. В экспериментах с исполь-

зованием радиоактивных изотопов показано, что в продукты реакции включается как молекулярный водород, так и водород воды. Способ роста углеводородной цепи не зависит от способа генерации восстановителя. Эффективность ферментативных реакций, лежащих в основе биотехнологических процессов, удается увеличить с помощью иммобилизации. Следует ожидать, что применение иммобилизованного биокатализатора приведет к увеличению выхода продуктов, а также позволит стабилизировать и многократно использовать данную биокаталитическую систему. Экстракты клеток *D. desulfuricans* были иммобилизованы металлохелатным методом на носители органической природы — амберлит и углеродное волокно, получены их основные физико-химические характеристики: нагрузка, pH-оптимумы, T-оптимумы и другие. Новые биокатализаторы были испытаны в синтезе Фишера-Тропша. Общий выход органических соединений при этом в десять раз превышает таковой для неиммобилизованных препаратов. Производительность биокатализатора в некоторых вариантах составляет 0.18–0.20 г/г катализатора/час. Изучена активность иммобилизованных биокатализаторов в условиях повышенного давления (до 5.0 МПа) и в потоке. Выходы продуктов синтеза наибольшие при использовании экстрактов, иммобилизованных на углеродное волокно. Проведено испытание гомогенных и иммобилизованных клеточных экстрактов в системе "вода-несмешивающийся с водой органический растворитель". Полученные данные свидетельствуют о том, что органические растворители углеводородного ряда (октан, изо-октан) могут быть использованы в качестве компонентов реакционной среды. При этом сохраняется высокая активность биопрепаратов. Изучение биокатализа в водно-органических средах открывает новые перспективы его практического применения.

I
A. L. Lapidus, S. Y. Grobovenko, F. K. Mukhitova, S. V. Kiyashko,
J. Molec. Catal. 56, (1989), 260–265.

НОВЫЙ ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Н.А.Купина, Л.А.Вострикова, Г.П.Снытникова, К.Г.Ионе
Институт катализа им.Г.К.Борескова, Новосибирск, Россия

Актуальность задачи доочистки питьевой воды обусловлена повсеместным ухудшением состояния источников водоснабжения. Для обеспечения безопасности и безвредности использования питьевой воды нами разработано индивидуальное портативное устройство, в качестве фильтрующего материала в котором используется синтетический сорбент.

Проведенные стендовые испытания в НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им.А.Н.Сысина РАМН, а также в Новосибирском областном центре государственного санитарно-эпидемиологического надзора показали, что новый фильтрационный материал (сорбент «Свежесть») как индивидуальное устройство, полностью обеспечивает качество питьевой воды при высоких уровнях ее начального загрязнения.

Достигнут эффективности очистки воды от фенолов и бенз(а)пирена до безопасного уровня при исходном содержании их в 2-5 ПДК. Сорбент проявил высокую удерживающую способность в отношении цезия-137.

Данные микробиологических исследований свидетельствуют о выраженном бактерицидном действии сорбента при отсутствии токсического воздействия на тест-организмы разных трофических уровней.

Результаты испытаний сорбента в процессе очистки воды от ионов металлов в статическом и динамическом режимах представлены в таблицах 1 и 2.

Таким образом, приведенные результаты позволяют говорить о перспективности использования разработанного сорбента, отличительной чертой которого является большая адсорбционная емкость и, как следствие, увеличение срока службы фильтрационного материала.

В настоящее время получено разрешение на наработку опытной партии данного сорбента с условием разработки технических условий производителем и согласования их с органами Госсанэпиднадзора.

Таблица 1

Результаты испытаний сорбентов в процессе очистки воды от ионов металлов в статическом режиме. Соотношение сорбент:вода = 1:40, время контакта 24 часа.

Катионный состав	Концентрация катионов в воде после очистки в присутствии различных сорбентов, мкг/л				ПДК
	1	2	3	4	
Cu	2.64	0.66	1.00	0.28	1.0
Zn	19.80	14.87	9.52	1.01	5.0
Cr	0.19	0.06	0.07	<0.008	отсут.
Ni	0.49	0.37	0.30	0.05	0.02
Co	0.47	0.77	0.33	0.06	0.1
Mn	0.57	2.31	0.32	<0.008	0.1
Pb	0.31	0.11	0.09	0.008	0.03
Mg	0.14	3.78	2.52	<0.003	
K	0.17	12.25	16.07	4.40	
Ca	2.18	28.80	17.25	0.32	
Na	2.28	1.45	6.68	135.70	
Fe	2.95	0.18	1.85	0.01	0.3
Al	отсут.	0.28	0.60	0.04	0.5
Sr	12.17	10.97	4.04	0.38	7.0
Be	0.34	0.18	0.35	<0.0003	0.0002
Mo	0.62	0.03	0.64	0.37	0.25

1 - концентрация катионов в исходной воде

Концентрация катионов в воде после очистки в присутствии:

2 - активированного угля ("Родничок")

3 - клиноптилолита ("Водолей")

4 - сорбента "Свежесть"

ПДК - предельно допустимая концентрация катионов в воде.

Таблица 2

Результаты испытаний сорбентов в процессе очистки воды от

катионов металлов в динамических условиях.

Соотношение сорбент: вода = 1:240

Скорость пропускания воды 5 л/час.

катионный состав концентрация катионов в воде после пропускания ее через слой сорбента, мкг/л

1	2	3	4	
Cu	2.64	2.09	1.37	0.11
Zn	19.80	11.82	7.65	0.64
Cr	0.19	0.08	0.16	0.01
Ni	0.49	0.42	0.42	0.01
Co	0.47	0.46	0.10	0.005
Mn	0.57	0.46	0.37	0.008
Pb	0.31	0.19	0.02	0.006
Mg	0.14	0.54	0.52	0.003
K	0.17	0.63	9.28	4.13
Ca	2.16	1.72	2.77	0.26
Na	2.28	0.85	нпо	113.50
Al	отсут.	0.11	1.66	1.15
Sr	12.17	5.27	1.46	0.03
Be	0.34	0.41	0.40	0.04
Mo	0.62	0.04	0.55	0.07

1 - концентрация катионов в исходной воде

Концентрация катионов в воде после пропускания ее через слой сорбента :

2 - активированный уголь ("Родничок")

3 - клиноптилолит ("Водолей")

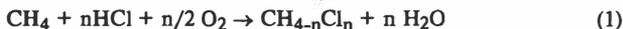
4 - сорбент "Свежесть"

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₁-C₂

М.А.Трушечкина, М.Р.Флид, В.Н.Розанов,
И.И.Курляндская, И.Г.Соломоник

Научно-исследовательский институт "Синтез", Москва

Одним из путей утилизации абгазного хлорида водорода является его переработка в процессах окислительного хлорирования углеводородов, в частности, метана и этилена по реакциям:



В основе процесса окислительного хлорирования метана (1) лежит реакция Дикона, поскольку величины скоростей и закономерности окисления хлорида водорода до хлора в присутствии и отсутствии метана (или хлорметанов) идентичны. Температура процесса составляет 350-425°С, что накладывает серьезные требования к активности, селективности и стабильности катализатора.

Исследование различных катализаторов окислительного хлорирования метана показало, что хлорид меди более активен по сравнению с другими катализаторами - оксидом железа, оксидом хрома, хлоридом палладия. Установлено, что добавление хлоридов щелочных металлов к хлориду меди до содержания 0,5-1 моль на моль меди повышает активность катализатора. Дальнейшее увеличение количества хлоридов щелочных металлов уменьшает активность катализатора.

Добавление хлоридов щелочных металлов на 1-2 порядка снижает летучесть хлоридов меди. По эффективности стабилизирующего действия щелочные металлы располагаются в ряд: рубидий > цезий ≈ калий > натрий. Введение хлорида лантана или других редкоземельных элементов в катализатор повышает его активность, но увеличивает летучесть активного компонента.

При варьировании удельной поверхности активной массы солей (от 0.8 до 12 м²/г) и свободной от соли поверхности носителя (от 0 до 170 м²/г) не было обнаружено зависимости между их значениями и активностью катализатора. Наиболее селективное протекание реакции окислительного хлорирования метана происходит на инертных носителях с ограниченной удельной поверхностью (1-10 м²/г) и определенной долей крупных пор. Не найдено существенного влияния удельной поверхности носителя на улетучивание хлоридов меди.

На разработанном катализаторе оксихлорирования метана изучена кинетика процесса и определены оптимальные условия его проведения. На основании этого выданы рекомендации для его промышленного внедрения.

Механизм реакции (2) окислительного хлорирования этилена не включает в себя реакцию Дикона, вследствие чего процесс протекает в более мягких условиях по сравнению с процессом (1). Катализатором этого процесса обычно является $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в различных модификациях.

Для реализации в промышленных условиях предложен катализатор, для которого, в сравнении с другими каталитическими системами характерно большее взаимодействие солевого компонента с носителем. Это приводит к сильной диспергации солевого компонента по поверхности катализатора. Катализатору свойственно также наличие значительной доли участков, в которых медь связана в алюминатные и шитые структуры и незначительное количество избыточных солевых фаз на поверхности. Последнее затрудняет образование плавного нестехиометрического комплекса хлорида водорода с катионами меди (1) (в присутствии реакционной воды), обуславливающего агломерацию катализатора, что должно способствовать проведению процесса при высоких соотношениях $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$ без нарушения параметров кипящего слоя.

Исследования показали, что новый катализатор при одинаковом соотношении $\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCl}$ наряду с более низким горением показывает более высокую степень конверсии хлорида водорода. Он также менее чувствителен к изменению параметров процесса по сравнению с другими

промышленными катализаторами и может эксплуатироваться в более широком интервале температур и концентраций. Варьирование соотношения C_2H_4/HCl позволяет свести к минимуму количество как непрореагировавшего, так и превратившегося в побочные продукты этилена. Эффективность использования этилена увеличивается более, чем на 2% по сравнению с известными катализаторами.

ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРЕТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М.Р.Флид, М.Ю.Маркелов, М.А.Трушечкина, Б.И.Азбель, .
И.Курындская, И.Г.Соломоник

Научно-исследовательский институт "Синтез" (г.Москва)

Полихлорэтаны (1,2-дихлорэтан, 1,1,2-трихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан) являются важным промежуточным сырьем для получения винилхлорида, винилиденхлорида и трихлорэтилена, широко используемых в промышленности.

Промышленные схемы процессов дегидрохлорирования полихлорэтанов, реализованные в России, характеризуются либо большим количеством загрязненных сточных вод (получение винилиденхлорида и трихлорэтилена), либо значительными энергозатратами (получение винилхлорида). Свободными от указанных недостатков являются процессы термokatалитического дегидрохлорирования.

Исследования процессов термokatалитического дегидрохлорирования проводили в присутствии различных групп катализаторов: на основе активированного угля, на основе силикагелей, на основе алюминатов кальция. Для модификации катализаторов применяли хлориды одно- и двухвалентных металлов.

Процессы дегидрохлорирования изучали в интервале температур 250-380°C. Установлено, что реакционная способность увеличивается в ряду: $C_2H_2Cl_4 > C_2H_3Cl_3 > C_2H_4Cl_2$. Оптимальный же состав катализатора индивидуален для каждого из исследованных хлорэтанов.

При дегидрохлорировании 1,1,2,2-тетрахлорэтана показано, что в присутствии алюмината кальция степень превращения исходного соединения уже при 300°C практически достигает 100%. Определен вид кинетического уравнения. Показано, что повышение энергии активации по сравнению с другими катализаторами компенсируется многократным ростом предэкспоненциального множителя, что ведет к увеличению константы скорости реакции. Использование катализаторов на основе силикагелей и

углей менее выгодно вследствие низкой величины предэкспонента, что, по-видимому, объясняется поверхностными факторами.

Стабильность алюминатов кальция в реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана существенно ниже по сравнению с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном. Наилучшие результаты имеют место в присутствии активированных углей, модифицированных добавками солей щелочных металлов. Оптимальная температура процесса составляет 300-320°C, степень конверсии 1,2-дихлорэтана достигает 85-90%. Найдены основные кинетические параметры процесса.

Закономерности процесса дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана отличаются от других полихлорэтанов вследствие несимметричности молекулы исходного соединения. Это, в большинстве случаев, ведет к протеканию энергетически болеевыгодной реакции образования сидихлорэтиленов.

Показано, что повышение селективности образования винилиденхлорида достигается использованием катализаторов на основе силикагелей в присутствии хлоридов щелочных металлов и специальных модификаторов. Определены вид кинетического уравнения и оптимальные условия проведения процесса. Установлены закономерности дезактивации катализаторов, основную роль в которой играет адсорбция хлористого водорода.

Изучение закономерности реакций дегидрохлорирования полихлорэтанов легли в основу разработки технологий для промышленной реализации указанных процессов.

* Катализаторы на основе алюминатов кальция разработаны проф. Е.З.Голосманом и проф.В.И.Якерсоном.

CHARACTERIZATION AND TESTING OF WATER-GAS SHIFT CATALYSTS

N.Pernicone, Consultant

Via Pansa 7, 28100 Novara , Italy

The two water-gas shift reactions, high-temperature (HTS) and low-temperature (LTS) have been the basis for hydrogen production for over 70 years. Their industrial importance is still growing. A thorough characterization and testing of both HTS ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$) and LTS ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) catalysts is indispensable for catalyst manufacturers and users. Here the main techniques to be used for this characterization are described and the results obtained on some commercial catalysts are discussed. It is advisable that physical and mechanical properties are measured on both fresh and activated catalysts; therefore a standard procedure for catalyst reduction and passivation was defined.

a) Physical properties

- * Surface area pore volume, pore size distribution by nitrogen adsorption and by mercury porosimetry (HTS-LTS).
- * Bulk density (HTS-LTS)
- * Copper surface area by oxygen chemisorption (LTS)
 - fresh reduced catalyst
 - after thermal sintering (standard treatment)
 - after poisoning by chlorine (standard treatment).
- * ZnO surface area by XRD line broadening (LTS).

b) Mechanical properties.

- * Attrition loss (HTS-LTS)
- * Pellet crushing strength (HTS-LTS)
- * Pellet crushing strength after standard wet treatment (HTS)

c) Catalytic properties

- * Activity of stabilized catalysts (HTS-LTS)

Rate constant was determined at three different temperatures under diffusion-free conditions after catalyst stabilization

- * Resistance to deactivation (HTS)

A standard accelerated life test was developed, that allows to evaluate the resistance to thermal sintering during operation in the industrial plant.

For LTS catalysts the above-mentioned measurements of copper surface area are usually sufficient to the same purpose.

It will be shown that appreciable differences in some important properties can be found in presently available commercial catalysts.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ ПРОИЗВОДСТВА АООТ "РЯЗАНСКИЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД"

Луговской А.И., Белый А.Г.*, Логинов С.А., Бубнов Ю.Н.,
Дуплякин В.К. *

*Омский филиал Института катализа СО РАН
АООТ "Рязанский нефтеперерабатывающий завод"

АООТ "Рязанский нефтеперерабатывающий завод" является одним из крупнейших производителей катализаторов нефтепереработки и нефтехимии в России. Заводской цех по производству катализаторов имеет более чем 30-летний опыт производства катализаторов для таких крупнотоннажных процессов нефтепереработки, как гидроочистка и риформинг. Доля катализаторов производства РНПЗ на Российском рынке составляет около 40%. Существенное значение для удовлетворения нужд промышленности оказывают другие виды продукции, выпускаемой РНПЗ. К ней относятся ассортимент сорбентов для осушки и очистки технологических газов и газовых выбросов, катализаторы процесса Клауса, селективного гидрирования, каталитической очистки газовых выбросов и т.д.

Высокий технический уровень вырабатываемых катализаторов обеспечен комплексом наукоемких, гибких технологий основных стадий производства сорбентов и катализаторов. В период с 1990 по 1994 годы коллективом завода проведена коренная реконструкция основных технологических линий. Внедрены и запущены в эксплуатацию технологические линии непрерывного осаждения гидроксида алюминия, жидкостной формовки сферического оксида, вакуумного увлажнения и циркуляционной пропитки носителей в схеме производства пропиточных катализаторов, блоки прокалики носителей и катализаторов в среде осушенного воздуха, формовки экструдатов сложной геометрической формы, дезинтеграции порошков и т.д. Этот комплекс технологий обеспечивает возможность производства всей совокупности сорбентов и катализаторов нефтехимического комплекса и является объективной предпосылкой высокой конкурентноспособности выпускаемой продукции.

АООТ "Рязанский нефтеперерабатывающий завод" предлагает для реализации на Российском рынке 28 новых видов катализаторной продукции.

Катализаторы гидроочистки

Катализаторы типа КГМ (КГМ-40, КГМ-70, КГМ-80, КГМ-90) предназначены для эксплуатации в установках гидроочистки бензиновых и дизельных фракций. Характеризуются высокой активностью в очистке от серусодержащих и азотсодержащих соединений. Содержание серы в гидрогенерате составляет: бензиновых фракций - менее 1 ppm, дизельных фракций - менее 0.1% масс.

Катализаторы типа КПС предназначены для удаления примесей серы из бензиновых фракций, дизельного и реактивного топлива, а также из высоковакуумного газойля. Содержание серы в гидрогенерате составляет: бензиновых фракций - менее 0.8 ppm, дизельного топлива - менее 0.08% масс.

Катализаторы риформинга

Наряду с катализаторами серий АП, КР и РБ разработаны и внедрены в производство катализаторы нового поколения типа ПР и ШПР. Особенностью химического состава катализаторов является присутствие оптимальных, отличных от существующих в известных катализаторах, активных центров, распределенных по поверхности нового носителя на основе оксида алюминия. Особенностью свойств активных центров данного типа являются высокие активность и селективность в основных реакциях риформинга в сочетании с чрезвычайно высокой коксо-, серо- и влагостойкостью.

Катализатор ПР-20 предназначен для замены катализаторов типа АП-56, АП-64, обладает на 30-40% пониженным содержанием платины и обеспечивает получение бензина с октановым числом 80-82 (ММ) и продолжительностью межрегенерационного периода не менее 9 месяцев.

Катализаторы ПР-50 и ПР-51 предназначены для работы на установках риформинга, дооборудованных для эксплуатации полиметаллических

катализаторов, и позволяют вырабатывать бензин с октановым числом 84-86 (ММ) при продолжительности межрегенерационного цикла не менее 10-12 месяцев. Катализатор ПР-50 прошел успешное промышленное апробирование на установке Л-35-11/300 Рязанского НПЗ.

Катализаторы серии ШПР являются аналогами катализаторов серии ПР, но выпускаются в форме сферических частиц с размером 1,6 и 2,5 мм.

АООТ "Рязанский НПЗ", объединяя усилия разработчиков катализаторов и производителя, предлагает полный спектр сервисных услуг потребителям катализаторов по внедрению более современных катализаторов, созданию замкнутого производственного цикла от производства новых катализаторов до переработки отработанных.

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ - ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА.

Калинченко Ф.В., Рыжак И.А.

НИИ "Химтехнология", г.Северодонецк, Украина.

Каталитические методы очистки газов от оксидов азота можно разделить на два основных класса: неселективного (или высокотемпературного) и селективного каталитического восстановления.

При селективном каталитическом восстановлении в качестве восстановителя используют аммиак, а катализатором обычно является оксид ванадия, нанесенный на Al_2O_3 или TiO_2 . Однако, в условиях меняющейся во времени концентрации оксидов азота возникает проблема с дозировкой стехиометрического количества аммиака. Это приводит к проскоку избыточных аммиака или оксидов азота. Кроме того, ванадиевые катализаторы чувствительны к соединениям серы, что ограничивает сферу их применения.

Поиски новых катализаторов привели в последние годы к созданию систем на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами. Такие катализаторы обеспечивают высокую степень очистки газов от NO_x , уменьшают проскок аммиака, могут работать в широком интервале температур, не боятся ядов.

Нами были исследованы условия получения медьсодержащих цеолитов, возможность использования их в реакции восстановления оксидов азота аммиаком.

Для приготовления катализаторов использовали цеолиты разных типов (X, Y, ЦВМ). Медь вводили ионным обменом из растворов различных солей. Получен большой массив данных по влиянию условий приготовления катализаторов на их свойства.

В таблице приведены результаты испытаний некоторых образцов. Цеолиты CuX , CuY , $CuЦВМ$ с содержанием меди 3-10% обеспечивают высокую степень очистки газов от NO_x и NH_3 уже при $200^\circ C$.

Проводили отравление катализаторов путем насыщения их сероводородом или SO_2 . После такой обработки степень очистки газов от NO_x почти не уменьшалась, но избыточный аммиак не срабатывался. Сделано предположение о существовании двух типов каталитических центров на поверхности катализаторов.

Проработаны технологические и экономические вопросы промышленного производства катализаторов, которые могут использоваться для очистки отходящих газов химических производств и тепловых электростанций.

Таблица. Результаты испытаний катализаторов в реакции селективного восстановления оксидов азота.

Катализатор	Объемн. скорость час ⁻¹	Температура °C	Концентрация				
			на входе			на выходе	
			NH ₃ мг/м ³	NO _x мг/м ³	NH ₃ /NO _x (объемн)	NH ₃ мг/м ³	NO _x мг/м ³
CuX (7,5%Cu)	10000	200	2730	0	-	645	0
		300	2730	0	-	120	0
		400	2730	0	-	35	0
CuX (7,5)	10000	200	0	1300	-	0	1280
		300	0	1300	-	0	1150
		400	0	1300	-	0	1100
CuX (4.4)	10000	200	2400	1850	3/1	1430	90
		300	2400	1850	3/1	825	50
		400	2400	1850	3/1	80	0
CuY (10,0)	10000	200	1720	4950	1/1	320	120
		300	1720	4950	1/1	10	80
		400	1720	4950	1/1	0	45
CuY (10,0)	30000	300	1280	2890	1,2/1	570	70
		400	1280	2890	1,2/1	380	55
CuЦВМ (3,5)	10000	200	1320	3800	1/1	140	125
		300	1320	3800	1/1	20	145
		400	1320	3800	1/1	0	215
CuX(7,5)	10000	320	5000	16000	1/1	250	200
NaX	10000	200	2820	1970	3,8/1	2080	830
		300	2820	1970	3,8/1	1870	710
		400	2820	1970	3,8/1	1750	530
Промышлен. V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	10000	200	1400	1100	3/1	700	150
		300	1400	1100	3/1	750	40
		400	1400	1100	3/1	780	10

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА.

Родин Л.М., Овсиенко О.Л., Калинин Ф.В., Рыжак И.А.
НИИ "ХИМТЕХНОЛОГИЯ", г.Северодонец, Украина.

Медь-цинк-алюминиевые катализаторы применяются в химической промышленности для синтеза метанола при низком давлении и температуре. Обычно их готовят методом совместного осаждения растворов нитратов меди, цинка и алюминия раствором карбоната натрия. Медь и цинк для катализатора берут в соотношении близком к 2:1, алюминия добавляют несколько процентов.

Не отклоняясь значительно от этих принципиальных основ получения катализатора, возможно проведение оптимизации его структуры с целью повышения активности и стабильности.

Нами проведены исследования по оценке влияния соотношения меди и цинка на структурные свойства катализатора. Сопоставлены свойства катализаторов, полученных по одно- и двухстадийной схеме осаждения.

Осаждения образцов проводились при постоянных pH и температуре с последующей отмывкой, сушкой и прокаливанием. Изучение структуры проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра в воздушной среде и в термокамере в восстановительной атмосфере.

Влияние соотношения CuO/ZnO на структурные свойства изучалось на двойной системе в пределах соотношений 100/0 - 40/60. Осадки с преимущественным содержанием меди имеют кристаллическую структуру малахита. Добавление цинка приводит к искажениям структуры, которые наиболее наглядно обнаруживаются по смещению положения рефлекса (-2 0 1) малахита (рис.1,кр.1) [1]. Максимальное искажение малахита наблюдается при соотношении CuO/ZnO = 70/30. При более высоких содержаниях цинка появляется фаза гидроксикарбоната цинка с растворенной в нем медью - аурихальцит.

Следствием растворимости ионов цинка в малахите является повышение дисперсности металлической меди и оксида цинка в восстановленных образцах. Дисперсность кристаллитов меди очень заметно возрастает в интервале соотношений 100/0 - 75/25. Т.е., для диспергации активного медного компонента катализатора достаточно иметь соотношение CuO/ZnO=3/1.

При осаждении образцов тройного состава кроме искаженного цинком малахита наблюдаются фаза гидроксоалюмината меди-цинка (изоморфная природному минералу таковиту), и фаза на основе

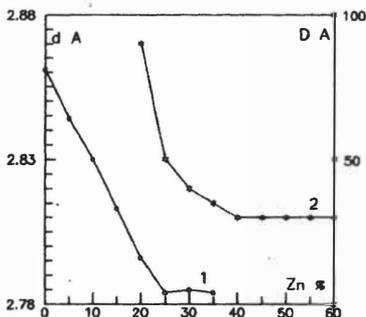


Рис. 1. Изменения межплоскостных расстояний (кр.1) и размера кристаллитов (кр.2) в зависимости от содержания Cu-Zn.

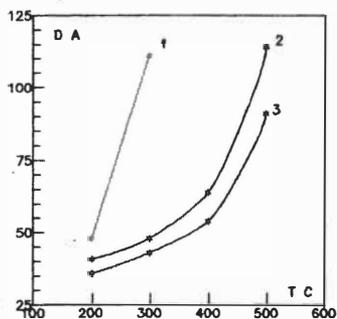


Рис. 2. Зависимости размера кристаллитов меди от температуры 1 - CuO/ZnO=75/25 2 - CuO/ZnO/Al₂O₃=3/1/0.16 совместно осажденный 3 - 2 осажден в 2 стадии.

гидроцинка с растворенными ионами меди и алюминия, которая имеет следующий набор межплоскостных расстояний 6.7290, 4.49100, 3.2945, 3.0030, 2.7730, 2.5935, 2.4555, 1.6510, 1.5120.

В случае осаждения алюминия вместе с медью и цинком, образующийся цинковый малахит имеет более высокую дисперсность, чем в образцах того же состава, но без алюминия.

Введение алюминия в катализатор проводили традиционным способом путем совместного осаждения всех компонент и по двухстадийной схеме, осаждавая на первом этапе алюминийсодержащий стабилизатор типа цинк-алюминиевой шпинели и активный медно-цинковый компонент на втором этапе.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости размеров кристаллитов меди катализаторов с мольным соотношением CuO/ZnO/Al₂O₃=3/1/0.16, полученных совместным осаждением и по двухстадийной схеме. Кривые отражают изменение кристалличности медного компонента в процессе промышленной эксплуатации [2]. По величине дисперсности можно оценивать активность, по наклону кривых - стабильность сравниваемых катализаторов.

По структурным характеристикам катализаторы, осажденные с алюминием, значительно превосходят образец без алюминия. Двухстадийное осаждение катализаторов увеличивает их дисперсность и термостабильность по сравнению с традиционным совместным способом осаждения.

Литература.

1. Родин Л.М. Дисс. на соиск. уч. ст. к.н. Северодонецк. 1990.
2. А.С. СССР N1659807 от 1 марта 1991 г.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Тихов С.Ф., Садыков В.А., Исупова Л.А., Кимхай О.Н.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск

Высокотемпературные каталитические процессы, особенно такие, как сжигание топлив при температурах выше 1000° , предъявляют к катализаторам принципиально новые требования, находящиеся на пределе возможности современных материалов. Как показал опыт каталитических генераторов тепла, даже для процессов сжигания, протекающих ниже 1000° , традиционные катализаторы окисления, содержащие оксиды переходных элементов и оксидную керамику, не выдерживают эксплуатации в промышленных условиях. В данной работе проведен анализ физико-химических свойств различных материалов, используемых в окислительном катализе, и определены наиболее перспективные из них.

Носители. Важной характеристикой для носителей является низкая спекаемость (высокая $T_{\text{сп}}$), устойчивость к термоударам (низкий КТР и высокая теплопроводность), химическая стойкость к коррозии в реакционной среде. Широко распространенные SiO_2 -содержащие материалы, включая муллит и кордиерит, отличаются сравнительно низкой $T_{\text{сп}} < 1900^{\circ}$, низкими КТР $\sim 2 \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ и теплопроводностью ($1-2 \text{ Вт/м} \cdot \text{K}$). Наличие щелочноземельных элементов в ряде носителей, повышая их механическую прочность и термостабильность, снижает устойчивость к парам воды, образующимся при окислении углеводородов. Жаропрочные стали отличает высокая теплопроводность ($\sim 30-40 \text{ Вт/м} \cdot \text{K}$) при средних значениях КТР ($8-15 \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$) и $T_{\text{сп}} < 1600^{\circ}$. Все стали уступают керамике по устойчивости к окислительным компонентам реакционной среды ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$), поэтому при длительной их эксплуатации в качестве носителя неизбежно отслаивание активного компонента. Наиболее перспективными с точки зрения теплофизических свойств и химической устойчивости являются носители на основе корунда, оксидов циркония и РЗЭ, имеющие $T_{\text{сп}} \sim 2500-2800^{\circ}$, КТР $\sim 8-15 \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$, и средние значения теплопроводности.

Однако, система активный компонент (АК)/носитель является термодинамически неустойчивой. Взаимодействие АК с носителем при высоких температурах может снизить не только активность, но и прочность катализаторов. Поэтому более перспективными являются массивные системы с гомогенным распределением активного и структурообразующего компонентов.

Катализаторы. В экзотермических процессах АК катализатора имеет на несколько порядков больший коэффициент поверхностной самодиффузии, чем при той же температуре, но вне реакции. Реакционная среда также приводит к восстановлению АК даже в смесях с избытком кислорода. Спекание АК, отжиг дефектов, объемное восстановление приводит к снижению активности катализаторов. Поэтому важными характеристиками как нанесенного АК, так и массивных катализаторов являются $T_{пл.}$ и равновесное давление кислорода для активных фаз. Среди каталитически активных материалов, содержащих переходные элементы IV периода, по $T_{пл.}$ выделяются силикаты ($1100-1300^\circ$), затем идут простые оксиды переходных элементов, среди которых выделяется Cr_2O_3 (2300°). Смешанные оксиды переходных и редкоземельных элементов со структурой перовскита и алюминаты на $200-300^\circ$ более тугоплавки, превосходя в ряде случаев даже платину (1800°). Судя по величине равновесного давления при 1000° , смешанные оксиды типа перовскитов, алюминатов, хромитов существенно устойчивей простых оксидов в отношении реакции восстановительного распада с выделением $Me^0(MeO)$. Однако, массовое использование хромитов ограничено международными экологическими нормами. Алюминаты и силикаты стабилизируют ионы переходных элементов в низких степенях окисления, что обуславливает их низкую активность. Поэтому одними из наиболее перспективных для высокотемпературных процессов являются смешанные оксиды переходных и редкоземельных элементов, сформованные в монолит. Разработанные в Институте катализа катализаторы такого типа, в том числе - в виде сотовых структур (см.рис.), не имеют аналогов среди катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов. Относительно высокая стоимость таких катализаторов компенсируется более длительным сроком эксплуатации, высокой активностью единицы объема за счет большего удельного веса, возможностью переработки отслуживших свой срок катализаторов с повторным синтезом каталитических монолитов.

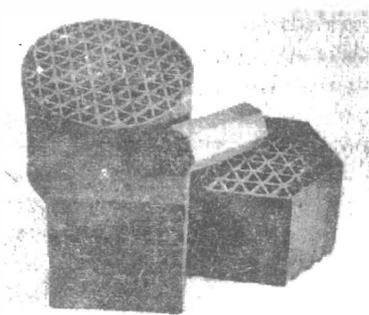


Рис. Образцы сотовых монолитов на основе смешанных оксидов переходных и редкоземельных элементов.

ПРОБЛЕМЫ АКТИВАЦИИ МЕДНО-ХРОМОВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

О.В.Макарова, Т.М.Юрѳева, Т.А.Кригер, Л.М.Плясова

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН
г.Новосибирск

Начало широкому использованию медно-хромовых катализаторов в процессах гидрирования положил Адкинс, который показал, что хромиты меди являются прекрасными катализаторами гидрирования широкого ряда органических соединений, в частности эфиров и кетонов в спирты.

Несмотря на многочисленные исследования, природа активного компонента медно-хромовых катализаторов в реакциях гидрирования является спорной до настоящего времени. Ряд исследователей полагает, что дезактивация катализатора связана с восстановлением ионов меди хромита до металла, другие, напротив, считают, что активность этих катализаторов определяется фазой высокодисперсной металлической меди. Следовательно, проблема активации катализатора остается открытой.

В настоящей работе изучен характер воздействия водорода на состояние и свойства хромита меди в реакции гидрирования ацетона в изопропанол.

Показано, что в зависимости от температуры восстановления могут быть получены три различных состояния катализатора. До температуры -180° не происходит заметных изменений рентгенограммы, наблюдается фаза шпинели с тетрагональным искажением решетки, нормальным распределением катионов. В области температур 180° - 370° из хромита меди выделяется $\sim 50\%$ ионов меди, которые по данным ЭМ образуют плоские частицы, эпитаксиально связанные с кристаллами шпинели. При удалении водорода путем прогревания образца в гелии происходит обратный процесс: фаза металлической меди исчезает и вновь появляется дифракционная картина нормального хромита меди. Взаимодействие хромита меди с водородом при более высокой температуре (450°) приводит к полному выделению меди из шпинели и

перестройки последней в оксид хрома. Образовавшиеся частицы металлической меди имеют шарообразную форму, слабо связаны с оксидом. Прогрев системы в гелии не приводит к образованию хромита меди.

Исследование каталитических свойств хромита меди показало, что первое состояние катализатора, получаемое обработкой водородом при температурах ниже 180° , не проявляет заметной активности в гидрировании ацетона. Также не активно третье состояние катализатора после активации водородом при 370° - 500° С. Однако состояние, получаемое обработкой катализатора водородом при 180° - 370° С и представляющее собой систему из эпитаксиально связанных частиц меди и катион-дефицитной шпинели и характеризующееся обратимостью при удалении и поглощении водорода, проявляет высокую активность в отношении реакции гидрирования.

Показано, что в отсутствии газообразного водорода гидрирование ацетона осуществляется абсорбированными хромитом меди частицами водорода и сопровождается переходом образовавшихся при восстановлении атомов меди в ионное состояние с последующим возвращением их в регулярные позиции в структуре оксида.

Полученные результаты позволяют предложить режим активации медно-хромовых катализаторов гидрирования, обеспечивающий их активность.

1. О.В.Макарова, Т.М.Юрьева, Г.Н.Кустова, А.В.Зиборов, Л.М.Плясова, Т.П.Минюкова, Л.П.Давыдова, В.И.Зайковский. //Кинетика и катализ. 1993. Т.34. N 4 С.681.
2. О.В.Макарова, Т.М.Юрьева, Л.М.Плясова, Т.А.Кригер, В.И.Зайковский. //Кинетика и катализ. 1994. Т.35. N 3 с. 406

Медномагнийевый катализатор дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.

Давыдова Л.П., Юрѳева Т.М., Итенберг И.Ш., Минюкова Т.П., Демешкина М.П.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск.

Медьсодержащие катализаторы на протяжении многих лет применяются в промышленности для процесса дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама. Нами были исследованы физико-химические и каталитические свойства бинарной оксидной системы CuO-MgO в широкой области составов (100-0 вес.% Cu), полученных различными способами.

Катализатор получают в оксидной форме и перевод его в восстановленную форму осуществляют в промышленном реакторе на стадии активации. При изучении процесса формирования катализаторов при низких температурах при помощи методов рентгенофазового, термического анализа и ЭПР были определены области существования твердых растворов. Было показано, что в условиях низких температур расширяются границы существования твердых растворов за счет формирования их из анионномодифицированных оксидов, содержащих остаточные, неполностью удаленные анионы соединений-предшественников. Так, растворимость магния в твердом растворе на основе оксида меди при температурах формирования ниже 400°C увеличивается до 25% вес., в то время как при температурах выше 800°C составляет всего 2% вес.

Было показано, что селективно дегидрирование циклогексанола протекает на твердых растворах на основе оксида меди. Чистый оксид меди характеризуется малыми величинами удельной поверхности и прочности, а также низкой термостабильностью. Введение магния увеличивает эти параметры и, благодаря этому, удлинняется срок службы катализатора и возрастает его удельная каталитическая активность.

Для медномагниевоѳ системы наблюдается монотонное увеличение скорости образования циклогексанона по мере увеличения меди в катализаторе. Максимум приходится на катализатор состава - 50% ат. меди. Катализатор отличается высокой селективностью при относительно низких температурах ($240-260^{\circ}\text{C}$), малочувствителен к примесям окислительного происхождения, поэтому может быть использован для дегидрирования циклогексанола, полученного окислением циклогексана, степень конверсии при этих температурах составляет 50 - 60%.

В соответствии с проведенными исследованиями были определены:

- 1) оптимальный состав медномагниевоѳ катализатора;
- 2) технология приготовления;
- 3) оптимальные условия загрузки в промышленный агрегат;
- 4) условия активации катализатора в промышленном агрегате;
- 5) режим работы промышленного аппарата.

Разработка технологии катализатора была передана Ульяновскому металлургическому заводу. В настоящее время катализатор выпускается в виде колец: высотой 5 - 8 мм, наружный диаметр - 8,5 - 9,5 мм, внутренний диаметр - 2,85 - 2,95 мм. Форма катализатора и его качество способствуют улучшению технологических параметров эксплуатации катализатора,

увеличению производительности процесса и срока службы катализатора по сравнению с промышленными аналогами. Катализатор был загружен в два аппарата на Кемеровском АО "Азот" и работает в одном из аппаратов, начиная с 1992 г., и в другом - начиная с 1993 г. Имеется положительный акт по работе катализатора.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

А.Н.Пестряков, А.А.Давыдов, М.И.Рознина

Томская государственная архитектурно-строительная академия
Институт катализа СО РАН
ПО "Уралхимпласт"

Нанесенные серебряные катализаторы широко используются в процессе парциального окисления метанола в формальдегид - одном из наиболее многотоннажных процессов основного органического синтеза. Весьма перспективным способом улучшения показателей процесса является модифицирование катализатора неорганическими добавками.

Рядом физико-химических методов изучено влияние модифицирующих добавок оксидов La, Ce, Zr, Rb, Cs на электронные, окислительно-восстановительные, кислотно-основные и каталитические свойства нанесенных серебряных катализаторов. Методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО, электронной спектроскопии диффузного отражения и электронной микроскопии установлено, что добавки оксидов Ce и Zr стабилизируют окисленное состояние серебра, повышают эффективный заряд ионов Ag(+) и дисперсность металла на поверхности носителя, замедляют поверхностную диффузию серебра. Оксиды La, Rb, Cs, напротив, снижают эффективный заряд катионов серебра, способствуют их быстрому восстановлению и агрегации металла в процессе реакции. Наблюдаемые эффекты связаны с изменением характера сильного взаимодействия металл-носитель при введении модификаторов. Высокозарядные катионы металлов-модификаторов создают на поверхности носителя большое число новых центров стабилизации серебра при его последующем нанесении. Донорно-акцепторное взаимодействие нанесенных катионов Ag(+) с кислородными ионами оксидов-модификаторов приводит к изменению электронного состояния и окислительно-восстановительных свойств серебра.

Методом неводного потенциометрического титрования установлено, что добавки оксидов La, Ce, Zr значительно повышают число и pH брэнстедовских кислотных центров на поверхности катализатора по сравнению с немодифицированным образцом. Добавки оксидов Rb и Cs, напротив, подавляют протонную кислотность поверхности катализатора. Испытания образцов модифицированных катализаторов в промышленном реакторе синтеза формальдегида в течение 3 месяцев показали, что степень закоксования образцов, модифицированных оксидами La, Ce, Zr, значительно выше, чем немодифицированного катализатора. Это прямо связано с протонными кислотными центрами поверхности, на которых происходят процессы глубокого окисления продуктов и углеотложения. Однако электронные фотографии показывают, что степень агрегации металла после длительной эксплуатации на модифицированных образцах ниже, а кокс сосредоточен только на обнаженных участках поверхности носителя.

Каталитические испытания образцов при технологических параметрах, близких к промышленным, показали, что добавки оксидов Ce и Zr повышают выход формальдегида и селективность пемзосеребряного

катализатора на 3-5 %, оксид лантана отравляет катализатор, а оксиды Rb и Cs мало влияют на показатели процесса. Эти эффекты нельзя объяснить собственными каталитическими свойствами добавок, т.к. нанесение модификаторов на чистый носитель (не содержащий серебра) во всех случаях в 2-3 раза повышает выход формальдегида по сравнению с немодифицированной пемзой. Промотирующее или отравляющее действие добавок, вероятно, объясняется изменением электронных и окислительно-восстановительных свойств серебра в результате взаимодействия с модификаторами.

Каталитическими испытаниями модифицированных образцов, проработавших в промышленном реакторе, установлено, что промотирующий эффект добавок оксида Zr сохраняется и после 3 месяцев непрерывной эксплуатации катализатора, несмотря на большую степень закоксования этих образцов. Очевидно, это связано с меньшей степенью агрегации серебра в результате усиления взаимодействия металл-носитель при введении промотора. На промотированных образцах меньшая доля поверхности носителя свободна от металла и, соответственно, подвержена закоксованию.

На основании результатов лабораторных и промышленных испытаний разработаны рекомендации по промотированию серебряных катализаторов на различных носителях (пемза, ЛНХ, Д-53) для процесса окисления метанола в формальдегид.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

С.И.СПИВАК^{*}, Г.С.ЯБЛОНСКИЙ^{**}

^{*} Башкирский Государственный Университет, Уфа, Россия

^{**} Международный Соломонов Университет, Киев, Украина

Предмет настоящей работы – математическое моделирование систем контроля качества катализаторов. Нам практически неизвестны работы в этом направлении, хотя и очевидно, что вопросы такого типа очень важны, например, в задачах приготовления катализаторов, их промышленного производства.

Задача работы – построение системы контроля качества на основе кинетических измерений.

Особенностью этих измерений для реакций гетерогенного катализа является то, что кинетические характеристики (скорость реакции, селективность) определяются в условиях, когда начальные параметры эксперимента, прежде всего, содержание активного компонента в образце катализатора, состав реакционной смеси и т.д. не вполне воспроизводимы, а иногда и плохо воспроизводимы. Даже малая вариация условий эксперимента (даже для образцов катализатора, взятых из одной партии) может привести к изменению характеристик активности. Возникает следующий вопрос: можно ли в таком случае считать экспериментальные данные согласованными в том смысле, что изменения активности находятся в пределах заданного уровня качества? Или же изменения настолько велики, что говорить о постоянстве активности нет смысла? Именно ответ на этот вопрос и будет пониматься как решение задачи контроля качества катализаторов.

В работе предложена процедура контроля качества катализаторов, состоящая из следующих этапов:

- 1) выбор некоторого исходного (эталонного) массива кинетических измерений;
- 2) определение на основе этого массива параметров кинетической модели заданного вида (эталонных параметров). Эталонные параметры находятся вместе со своим интервалом определенности, зависящим от погрешности кинетического эксперимента;
- 3) проведение новых серий измерений в условиях, отличных от эталонных с последующим определением на их основе новых значений

параметров кинетической модели и соответственно новых интервалов определенности. Согласование (или несогласование) интервалов определенности параметров кинетической модели и будет критерием того, что те или иные серии измерений по сравнению с эталонной серией обладают (или не обладают) одним и тем же уровнем каталитической характеристики - активности, селективности и т.д.

В работе построена система критериев и компьютерных алгоритмов, реализующая указанную процедуру.

Возможно дальнейшее развитие системы: планирование кинетического эксперимента с тем, чтобы полученные на его основе параметры были близки к эталонным. Это даст возможность выявить область условий, в которых катализатор будет обладать кинетическими характеристиками, близкими к эталонным, и определить чувствительность этой области к вариации условий измерений.

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НИЗКОПРОЦЕНТНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ КОРОЧКОВОГО ТИПА ДЛЯ РЕАКЦИЙ
ГИДРИРОВАНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА**

Т.В. Туркова, М.А. Кипнис, А.Ю. Шашков

АО ЭлИНП, г. Электрогорск, Московская область

Для процессов гидрирования непредельных углеводородов, окисления оксида углерода и углеводородов и восстановления оксидов азота метаном разработана серия низкопроцентных палладиевых катализаторов корочкового типа. Технология приготовления катализаторов может быть реализована на алюмооксидных или углеродных носителях и апробирована в промышленном масштабе. В качестве предшественника активного компонента используется органическая соль палладия, что позволяет улучшить технологические показатели процессов производства катализаторов. В зависимости от назначения катализатора, концентрация палладия варьируется в пределах 0.05-1.0% мас., при глубине проникновения активного компонента в гранулу носителя - 0.05-1.5 мм.

Основные технологические операции нанесения палладия - приготовление пропиточного раствора, пропитка, сушка, восстановление - могут быть реализованы практически на большинстве катализаторных производств.

Катализаторы, синтезированные по новой технологии, испытаны в реакциях глубокого окисления органических веществ, гидрирования ненасыщенных соединений, восстановления оксидов азота метаном, тонкой очистки кислорода (водорода).

Новые катализаторы глубокого окисления органических соединений и тонкой очистки кислорода (водорода) превосходят по активности и термостойкости известные промышленные катализаторы ШПК-1, ШПАК-0,5, АПН, при более низкой себестоимости их производства и более низком содержании палладия, по сравнению с ШПАК-0,5, АПН. Катализаторы с 0.2% палладия показывают в 1,5-2 раза более высокую активность в

окислении п-ксилола по сравнению с ШПК-1 и существенно превосходят ШПК-1, ШПАК-0,5 в окислении СО.

По сравнению с традиционным отечественным катализатором АПК-2 для восстановления оксидов азота метаном, разработанный катализатор АПЭК-0,5 содержит вчетверо меньше палладия при более высокой активности. Для проведения сравнительных испытаний активности за основу была взята методика по ТУ на АПК-2, но использовался реактор, в который были загружены по 10 целых гранул катализатора (концентрация NO_x на входе в реактор 0,2% об., см. таблицу).

Таблица

Время от начала разогрева ч	Концентрация газов после реактора об. %									
	АПК-2					АПЭК-0,5				
	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	NO _x	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	NO _x
6	1,3	0,23	0,26	0,45	0,091	1,2	0,99	отс.	0,32	0,001
8	1,2	0,31	0,07	0,44	0,087	1,4	0,07	-	0,18	0,000
11	1,4	0,40	0,08	0,67	0,15	1,4	0,08	-	0,20	0,000
1	1,3	0,49	0,11	0,73	0,16	1,4	0,11	-	0,44	0,001
17						1,5	0,15	-	0,35	0,000
Раб. т-ра °С	580-600					560-575				

Как видно, катализатор АПЭК-0,5 показывает удовлетворительную степень очистки, причем существенно превосходит по активности АПК-2. Опытно-промышленная партия катализатора АПЭК-0,5 в настоящее время проходит испытания в АО "Минудобрения" (г.Дорогобуж).

Разработанные катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в гидрировании диенов и ацетиленов. Катализатор ПЭК-20 (0,2% Pd) испытывался в сравнении с промышленным катализатором ПК-25 (0.05% Pd) в модельной реакции гидрирования алилового спирта в водном растворе, при атмосферном давлении и температуре 20°C. Из результатов испытания следует, что ПЭК-20 превосходит в 1,5 раза по относительной активности промышленный катализатор.

Получаемые по новой технологии низкопроцентные палладиевые катализаторы могут быть применены, по предварительным данным, в широком круге промышленных процессов: очистка защитных газов, производство этилена и пропилена, производство медпрепаратов, обезвреживание выбросов химических и нефтехимических предприятий.

Вибрационный магнитометр для исследования гетерогенных катализаторов.

Киселев В.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.

Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова.
Химический факультет.

Вибрационные магнитометры различных конструкций широко используются для исследования магнитных свойств материалов. Использование магнитометров для исследования химических свойств катализаторов в условиях *in situ* впервые реализовано нами на химическом факультете МГУ.

Применение вибрационного магнитометра для исследования гетерогенных катализаторов, содержащих ферромагнитные вещества, открывает широкие возможности для наблюдения за состоянием активного компонента катализатора в условиях близких к эксплуатационным. Результаты магнитных измерений сравнительно легко интерпретируются.

В настоящем сообщении мы предлагаем использовать для измерения намагниченности вибрационный магнитометр, конструктивные особенности которого позволяют существенно расширить область традиционного использования магнитометров. Предлагаемая конструкция магнитометра позволяет непрерывно измерять при заданной напряженности поля намагниченность исследуемого объекта в следующих условиях:

- 1) в диапазоне температур от 77К до 1373К;
- 2) в вакууме или газовой среде заданного состава (в потоке и статике);
- 3) в режиме программирования температуры.

Кроме того, возможно измерение ряда магнитных характеристик исследуемого объекта, таких как: коэрцитивная сила; остаточная намагниченность; намагниченность насыщения; восприимчивость; потери на перемагничивание; константы магнитной анизотропии; температуры Кюри. Возможно исследование свойств суперпарамагнитных частиц.

Технические данные магнитометра:

1. Максимальная величина магнитного поля в рабочем зазоре 15кЭ. В магнитометре предусмотрена развертка, а также коммутация поля, что позволяет исследовать кривую намагничивания и петлю гистерезиса.

2. Чувствительность магнитометра не хуже $5 \cdot 10^{-5} \text{ Гс см}^3$.

3. Диапазон температур от 77К до 1373К. В магнитометре предусмотрено устройство для программирования температурного режима.

4. В магнитометре предусмотрена система напуска и система очистки газов. Для изучения кинетики накопления или исчезновения фаз с данным магнитным упорядочением, при заданной температуре, в системе напуска установлены прецизионные регуляторы давления-расхода. Точность регулирования расхода не хуже 3%.

5. Величину магнитного поля определяют с помощью датчика Холла.

Области применения

1. Исследование катализаторов, содержащих магнитные фазы в условиях *in situ*. Например, возможно наблюдение за образованием карбидов в процессе Фишера-Тропша; исследование кинетики восстановления оксидов Fe, Co, Ni, нанесенных на различные носители, а также кинетики окисления нанесенных металлов в различных газовых средах.

2. Исследования в области топохимии. В частности, кинетики образования различных магнитных фаз в процессе твердофазных превращений.

3. Исследование магнитных свойств различных материалов.

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ И АЛЮМОПЛАТИНОРЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

Казбан А.М., Файезов Г.Ф., Сохибов З.У., Саомов Х.С.

Исфаринский гидрометаллургический завод, Таджикистан

На Исфаринском гидрометаллургическом заводе разработана технология и созданы мощности по гидрометаллургической переработке отработанных алюмоплатиновых и алюмоплатинорениевых катализаторов. Способ переработки позволяет выделить из отработанных катализаторов главные составляющие: платину, рений и алюминий. Платиносодержащие продукты производятся в виде платинового концентрата с содержанием платины не менее 50%, хлорплатината аммония с содержанием основного вещества не менее 40% и аффинированной платины в виде порошка с чистотой 99,98%.

Рений выделяется в виде порошка перрената аммония, кристаллического семиоксида рения с суммой примесей не более 0,01% или рениевого порошка марки Re-O с содержанием рения не менее 99,99%.

Алюминий получается путем осаждения из алюминатных растворов в виде порошка оксида алюминия, причем в виде α -модификации, и используется для получения изделий из высокотемпературной керамики из корунда.

Степень извлечения платины из отработанных катализаторов составляет 98%, рения 95%, алюминия на уровне 90%.

Созданные мощности позволяют переработать в год до 500 тн отработанных катализаторов.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА АЛЮМОКАЛЬЦИЕВОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

В.Ш.Бахтадзе, Ц.Г.Джаошвили, Н.А.Миканадзе, Н.Д.Харабадзе

Институт неорганической химии и электрохимии АН Республики Грузия,
г.Тбилиси

Для повышения эффективности катализаторов газоочистки, нанесенных на носители из оксида алюминия, нами был предложен способ модифицирования носителя ШН-2 (γ , δ - Al_2O_3) оксидом кальция [1,2].

Модифицированный носитель ШН-2М по некоторым показателям (прочность на раздавливание, удельная поверхность, пористость, стабильность фазового состава) превосходит носитель ШН-2 (таблица), что является немаловажным при длительных эксплуатационных испытаниях катализаторов в процессах газоочистки.

Таблица. Характеристика носителей ШН-2 и ШН-2М

Носитель (марка)	Фазовый состав	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор см ³ /г	Механическая прочность кг/см ²
ШН-2	γ -, δ - Al_2O_3	4-5	0,8	80-100	0,31	60-90
после 900°C, 50 ч	δ -, α - Al_2O_3	4-5	-	25	0,28	45
ШН-2М	δ - Al_2O_3 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	4-5	0,85	80-90	0,32	122
после 900°C, 50ч	δ - Al_2O_3 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	4-5	-	47	0,33	120

На основе носителя ШН-2М разработан марганец-палладиевый (МПК), низкопроцентный палладиевый (серии НПК) и платиновый

(ПЛК-1) катализаторы. Они выдержали длительные испытания и используются в технологических процессах (процесс одностадийного гидрирования фенола до циклогексана) и для решения экологических задач (системы очистки отработавших газов различных транспортных средств [3, 4].

Перспективными системами для использования в процессах газоочистки являются оксидномарганцевые катализаторы, промотированные малыми добавками палладия [4, 5].

Ресурсные испытания платинового катализатора ПЛК-1 в системах газоочистки отработавших газом дизельных автопогрузчиков ТСМ и Тойота показали [3], что температура 70%-ного превращения оксида углерода на катализаторе ПЛК-1 после 500-800-часовой наработки доходит до 295-360°C. После двукратной регенерации данный показатель составляет 170-178°C. Анализ полученных данных позволяет заключить, что по основным характеристикам катализатор ПЛК-1 не уступает известным отечественным и зарубежным образцам. Вместе с тем из-за улучшенных термомеханических свойств катализатор ПЛК-1 может быть применен в более жестких условиях на более продолжительное время.

Литература

1. Панчишный В.И., Бахтадзе В.Ш., Дзисяк А.П. и др. В сб. Снижение токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. М., 1981, с.151.
2. Бахтадзе В.Ш., Кикачейшвили М.Д., Миканадзе Н.А., Харабадзе Н.Д., Чочишвили Н.П. В кн. Каталитическая очистка газов. У Всес. конф., Тбилиси, 1989, с.199-202.
3. Бахтадзе В.Ш., Тугуши В.Г., Джаошвили Ц.Г., Андриенко Э.Ф., Карпенко Е.Ф. В кн. Каталитическая очистка газов. У Всес. конф., Тбилиси, 1989, с.203-206.
4. Бахтадзе В.Ш., Булаев В.Г. и др. В кн. Каталитическая очистка газов. IУ Всесоюзн.конф., Алма-Ата, 1985, ч.II, с.110-112.
5. Харабадзе Н.Д., Бахтадзе В.Ш., Мищенко Ю.А., Кикачейшвили М.Д. В кн. Каталитическая очистка газов, У Всесоюзн.конф., Тбилиси, 1989, с.213-216.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА, АММИАКА, СИНТЕЗ-ГАЗА

М.А.Кипнис, А.Ю.Калиневич, В.Ф.Довганюк, Л.Г.Данилова, М.А.Порублев, Ю.Н.Зеленцов

АО ЭЛИНП, г. Электроргорск, Московская область
АО АНХК, г. Ангарск, Иркутская область

В настоящее время идет процесс модернизации установок производства водорода, аммиака, синтез-газа. Ряд установок по производству водорода недавно введен в строй. Эти обстоятельства, а также рост требований к экономичности, конкурентноспособности отечественных катализаторов привели к созданию нового поколения катализаторов для стадий сероочистки и паровой конверсии углеводородного сырья. Так, с учетом специфики углеводородного сырья водородных установок, а также низких содержаний сероорганических соединений в сырьевом природном газе на большинстве заводов по производству минеральных удобрений разработан катализатор ГПВ (ТУ 38.40184-92), который с 1993 года поставляется предприятиям. Катализатор содержит 1,5-2,5 процента оксида никеля и 7-9 процентов триоксида молибдена и обладает в отсутствие сернистых соединений пониженной крекирующей способностью по отношению к гомологам метана. В то же время катализатор обладает достаточной активностью в гидрировании сероорганических соединений. Для водородных установок характерно наличие в сырьевом газе непредельных углеводородов, оксидов углерода, гидрирование которых на неосерненном алюмоникель(кобальт)молибденовом катализаторе идет со значительными тепловыми эффектами. Невысокое содержание никеля в катализаторе ГПВ в этом случае сказывается положительно.

Повышенная по сравнению с традиционными серопоглотителями ГИАП-10, ГИАП-ПС сероемкость характерна для выпускающегося в АО АНХК нового серопоглотителя ЭС-1, приготовленного с использованием карбоната цинка. Карбонированный по специальной технологии оксид цинка подвергается термообработке при 350-400°C, что позволяет получить

активный оксид цинка с развитой удельной поверхностью. Далее порошок формируется или таблетруется с технологическими добавками. Промышленные партии ЭС-1 (ТУ 38.40138-88) выпускаются с 1992 года. Технология активации оксидноцинкового сырья может быть использована для получения промышленной продукции, где требуется оксид цинка с высокой удельной поверхностью.

Новые технологические схемы производства водорода, синтез-газа, аммиака позволяют работать на стадии паровой конверсии на пониженных соотношениях пар/углерод, что требует коксостойкости катализаторов. В АО АНХК начат выпуск катализаторов, содержащих коксостойкие добавки редко-щелочноземельных элементов (К-87, К-892), щелочных и щелочноземельных (АКН). Катализаторы К-892, К-87 (марка К-87 -3) успешно эксплуатируются в процессах пароуглекислотной конверсии метана, катализатор АКН - в процессе конверсии нефти. Катализатор К-87 (марка К-87-2) эксплуатируется в производстве аммиака на стадии шахтной конверсии, заменяя традиционный ГИАП-8.

Так в трубчатой печи пароуглекислотной конверсии метана АОЗТ "Нефтехимик" (г.Пермь) на установке первой очереди с 1989 года работает катализатор К-87-3, на установке второй очереди с 1991 года послойная загрузка К-87-3, К-892, а на шахтной конверсии в ПО "Салаватнефтеоргсинтез" с 1994 года - К-87-2. Катализаторы К-87, К-892 при содержании оксида никеля не более 12 процентов существенно превосходят известные промышленные катализаторы ГИАП-8, ГИАП-16, ГИАП-19, ГИАП-3-6н и соответствуют лучшим зарубежным катализаторам фирмы BASF, Haldor Topsoe, Dyson Refractories. Основой катализаторов является корундовый носитель в виде цилиндра (К-87) или кольца (К-892, АКН). Катализаторы К-87 (ТУ 38.40182-92) и К-892 (ТУ 38.40164-91) выпускаются АО АНХК для установок по производству водорода, аммиака, синтез-газа и могут использоваться также для установок по производству защитных атмосфер. Катализатор АКН с успехом заменил катализаторы

46-1/46-4 (двухслойная загрузка) фирмы ICI на заводе минеральных удобрений АНХК.

В схемы новых водородных установок вводится стадия предриформинга, позволяющая вовлекать в переработку пропан-бутановую фракцию. Специально для этой стадии ведется разработка высокоактивного пропитного никельсодержащего катализатора.

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРА "МАГНИТ-704" ДЛЯ КОНТРОЛЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.С. Стопский, И.А. Фридман, А.Д. Шейнкман
Всероссийский научно-исследовательский институт жиров

Среди современных методов контроля свойств катализаторов все более заметное место занимают магнитные методы. Многие гетерогенные катализаторы, особенно содержащие элементы группы железа, являются ферро- или парамагнитными материалами. К этому классу относятся дисперсные никелевые катализаторы гидрирования.

Основная макроскопическая магнитная характеристика вещества - удельная магнитная восприимчивость χ . Ее обычно измеряют по методу Фарадея, дающему наиболее точные результаты. Однако процедура измерения длительна, а применяемые магнитные весы (магнито-метр изодинамического поля, соединенный с точными весами) - стационарный прибор, неудобный для оперативных измерений в условиях производства.

Нами применён косвенный метод экспресс-измерения χ с использованием анализатора магнитопримесей "Магнит-704" (производство ВНИИАШ, С.-Петербург). Этот прибор измеряет изменение резонансной частоты колебательного контура при помещении в него образца магнитного материала. В результате измерения получают некоторую величину

$$k = \frac{y - y'}{M}$$

где y, y' - рабочее и фоновое показание прибора соответственно безразмерные; M - масса образца, кг.

Величина k является магнитоэлектрической характеристикой вещества. Размерность ее в системе СИ: $[k]=\text{кг}$.

Нами установлено, что для ряда промышленных дисперсных никелевых катализаторов гидрирования существует линейная или пропорциональная зависимость между значениями k и χ .

$$k = F\chi + D \quad (1)$$

Это катализаторы типов:

ВНИИЖ-1Н, ГМ-3, ГМ-3М, "Никель на кизельгуре" марки "М" (НК-М), восстановленные в токе водорода в тристеарине (ТСТ) при температурах 200-240 °С.

Никель-формиатный, полученный восстановительным разложением в токе водорода или гелия в 1,6-дифенилгексане (ДФГ) и ТСТ при температурах 200-240 °С.

Скелетный никелевый катализатор (Ni-Ренея), полученный из сплава НА-50 (ТУ 48-5-76-85), обезводороженный высушиванием в вакууме при 65 °С, с содержанием Ni 84-89%, Al 5-11%, Ti 2,8-3,6%

Таблица 1.

Корреляция величин k и χ для дисперсных никелевых катализаторов

Катализатор		Условия		Параметры регрессии				
Марка	Сод-е Ni % масс.	Газ	Среда	$F \times 10^{-5}$ $м^3$	D $м^3/кг$	n	s	R
ВНИИЖ-1М	25,0±1,0	H ₂	ТСГ	21,8±0,8	0,0	21	7,42	0,991
ГМ-3	48,0±2,0	H ₂	ТСГ	45,0±2,7	0,0	11	40,40	0,992
ГМ-3М	46,0±2,0	H ₂	ТСГ	36,9±0,8	-49,0±6,6	19	9,60	0,997
НК-М	60,0±2,0	H ₂	ТСГ	49,0±1,4	320±68	24	128,4	0,991
Никель- форми- атный	31,8±0,2	H ₂	6	86,0±2,1	0,0	37	171,4	0,991
			ДФГ	92,5±2,0	0,0	18	61,0	0,997
			ТСГ ^а	61,0±1,7	365±25	11	113,0	0,997
			ТСГ ^б	-133,0±9,0	5750±28	8	89,0	0,990
Ni-Ренея	86,0±2,5	-	-	40,0±2,9	0,0	11	46,80	0,991

Примечание:

-а) измерено по методу Фарадея при индукции поля 0,6 Тл.

-б) закономерность одина для ДФГ и ТСГ;

-в) при $\chi \leq 0,000087 \text{ м}^3/кг$;-г) при $\chi \geq 0,000087 \text{ м}^3/кг$;

По измеренным значениям k легко вычислить χ , используя формулу (1).

Из приведенных в Табл.1 данных видно, что анализатор "Магнит-704" позволяет создать простой и достаточно точный косвенный метод измерения с катализаторов. Для каждого катализатора коэффициенты регрессии индивидуальны, причем для никель-кисельгуровых катализаторов ГМ-3, ГМ-3М, НК-М значения углового коэффициента F закономерно возрастают с ростом содержания никеля. Это позволяет быстро идентифицировать катализатор в реакционной среде по данным магнитных измерений.

Время выполнения измерений на приборе "Магнит-704", включая подготовку пробы и обработку результатов, не превышает 10 минут.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ АКТИВНОСТИ, ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

В.С.Стопский, И.А.Фридман, А.М.Подкладенко, Е.В.Наследова
Всероссийский научно-исследовательский институт жиров

Дисперсные никелевые катализаторы широко применяются в процессах гидрирования, гидроаминирования, гидроформилирования в разных отраслях химического производства.

Нами предложены новые методы исследования и контроля свойств никелевых катализаторов и дисперсных реакционных систем, основанные на прямом или косвенном определении удельной магнитной восприимчивости исследуемых образцов катализаторов, а также их суспензий в реакционных средах. Методы являются органической частью магнитных технологий.

По сфере применения методы условно делятся на три группы:

1. Методы измерения и контроля содержания металлического никеля в катализаторе и реакционной среде.

Методы основаны на пропорциональности удельной магнитной восприимчивости исследуемой пробы содержанию в ней металлического никеля. Для измерений используются магнитные весы Фарадея (прямое измерение) или анализатор "Магнит-704" производства ВНИИАШ (С-Пб) -косвенное измерение.

Диапазон измеряемых массовых долей никеля: 0,05..100% для высокополярных и 0,005..100% для малополярных сред.

2. Метод контроля дисперсного состава восстановленных никелевых катализаторов.

Метод представляет собой седиментационный анализ с автоматизированной магнитометрической регистрацией осаждающегося катализатора.

Материал считается магнитно- и денситоизотропным. Применение высоких (до 1 м) седиментационных трубок и сред с кинематической вязкостью 5..30 мм²/сек уменьшает погрешность измерения времени оседания до 3..5%. Диаметр частиц рассчитывают с учётом неидеальности формы на основании законов сопротивления среды Аллена (при значении числа $Re > 1,5$) и Стокса (при $Re < 1,5$).

Метод позволяет селективно измерять дисперсный состав магнитных (т.е. активных) фракций катализатора.

3. Измерение и контроль активности катализаторов.

Для никель-силикатных катализаторов гидрирования типа "Никель на кизельгуре", ГМ-3, ГМ-3М установлена связь между удельной магнитной восприимчивостью и каталитической активностью в процессах гидрирования жиров. До значения $\chi = 6,5 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ активность растёт, а затем вплоть до $\chi = 8,25 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$ (чистый никель) резко падает. Наиболее

активны и стабильны катализаторы со значениями $\chi = 2,0..5,0 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$. Это позволяет оптимизировать технологию производства катализаторов.

Разработан экспресс-метод безреактивного контроля активности выше указанных типов катализаторов. Диапазон измерения значений стандартной активности 0..70%.

Разработан экспресс-метод контроля активности катализатора в реакционной среде. Метод основан на сравнении количества металлического никеля, определяемого магнитными методами, с суммарным содержанием в пробе всех соединений никеля, определяемым с помощью анализатора "Спектроскан" (производство НПО "Спектрон", С-Пб). Диапазон измерения относительного содержания металлического никеля 0..100%. Метод позволяет изучать процессы активации и отравления катализатора в реакционной среде.

Показано, что при обезводороживании активных скелетных никелевых катализаторов в вакууме при 60 С χ возрастает от $1-2 \times 10^{-5}$ до $6-8 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$. Это показывает, что водород в катализаторах Реня находится в виде гидрида никеля и количество его достигает 0,9 атома на атом никеля. Сорбция других веществ, в т.ч. катализаторных ядов, снижает наблюдаемый при обезводороживании рост χ , что позволяет контролировать активность катализатора.

Время выполнения всех анализов, включая подготовку пробы и обработку результатов, не превышает 20 минут.

Сочетание этих методов исследования позволяет получать комплексную информацию о состоянии катализатора в реакционной среде.

Использование магнитных методов контроля создаёт предпосылки для автоматизации управления обращением катализатора в процессах гидрогенизации.

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА

Лукин В.В., Логинов А.Ю., Попек М.В., Иванов А.А.

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

Ухудшающаяся экологическая обстановка в крупных городах заставляет интенсифицировать разработку носителей и катализаторов газоочистки, которые могли бы быть конкурентноспособными дорогостоящим зарубежным блочным нейтрализаторам /БН/. Новое поколение конвертеров должно удовлетворять целому ряду требований по эффективности и стабильности бифункциональной очистки. Однако, в жестких условиях эксплуатации характеристики БН постепенно снижаются.

Одна из причин изменения активности БН связана с его основой - носителем в виде сотовой матрицы. Наиболее перспективны БН на основе тонкой металлической фольги. Это монолитная конструкция с низким газодинамическим сопротивлением и высокоразвитой рабочей поверхностью. Качество нанесенного слоя катализатора зависит от его адгезии к стальной фольге, которая под воздействием реакционной среды подвергается коррозии и разрушению. Наиболее приемлемым решением представляется отделение металлического носителя от слоя катализатора защитным газонепроницаемым слоем термостойкой керамики, которая препятствует отслаиванию катализатора и отравлению его примесями железа. С этой целью было разработано покрытие металла тонким слоем стеклокристаллической керамики с высокими адгезионными характеристиками, выдерживающее термоудары в 1000° без заметных признаков коррозии. Не менее жесткие требования при разработке БН предъявляются к самому катализатору, призванному комплексно решать проблему газоочистки. Существующие в настоящее время Pt-Rh катализаторы достаточно дорогостоящи и широкомасштабное их использование ограничено сырьевыми запасами. Попытки использовать модифицированные Pd катализаторы в качестве альтернативных активных компонентов оказываются до сих пор безуспешными. Повышенный интерес к Pd катализаторам, промотированным оксидами циркония, редко- и щелочноземель-

ных элементов с перовскитоподобной структурой, связан с их высокой начальной активностью и дисперсностью активного металла.

В то же время, особенностью таких каталитических систем являются эффекты, так называемого, сильного взаимодействия металл-носитель и оксид-оксидные взаимодействия, проявляющиеся в высокотемпературных восстановительных и окислительных условиях. Одним из проявлений этих эффектов является образование ионных состояний благородного металла в объеме или приповерхностном слое носителя. Стабилизация ионов палладия (1+, 2+, 3+), зарегистрированная методами ЭПР и РФЭ спектроскопии, проявляется в ходе синтеза и последующих высокотемпературных окислительно-восстановительных обработок.

Формирование высокодисперсных ионных и металлических состояний Pd представляет интерес как в связи с возможностью их прямого участия в катализе, так и механизма возникновения реакционноспособных поверхностных соединений кислорода, CO, NO_x в результате электронного переноса между поверхностью и объемом нанесенных катализаторов. Обнаруженное явление "утапливания" частиц палладия в объем катализатора в ходе окислительно-восстановительных реакций связано со структурой стабилизированных ионов.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАН-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

В.В.Лунин, Н.Н.Кузнецова, С.Л.Юдина.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова.

Химический факультет.

Диоксид титана находит широкое применение как в качестве катализатора, так и носителя для катализаторов многих каталитических процессов.

Нами разработан новый способ приготовления никель-нанесенных катализаторов на основе водородосодержащих гидридов интерметаллидов Ti-Ni-H.

Показано, что в зависимости от условий приготовления (состава исходного гидрида и рН среды при осаждении) варьируется как площадь удельной поверхности, так и содержание Ni в образцах. Например, использование в качестве исходного гидрида $Ti_2NiH_{2,1}$ позволяет получить существенно большую поверхность титаноксидных систем, чем в случае $TiNiH_{0,66}$. Изменение рН среды при осаждении от рН=3 до рН=7 ведет к уменьшению $S_{уд}$ и количества Ni в образцах. Повышение температуры прокаливания образцов от $T = 400$ °С до $T = 500$ °С приводит к изменению поверхностного состава катализаторов: росту пленки титаната никеля.

Размер кристаллитов Ni и $S_{уд}$ Ni рассчитывали по рентгеновским данным и методом ТПД. Показано, что при восстановлении при $T = 450$ °С образцов, прокаленных при $T = 500$ °С происходит декорирование - наполнение высокоподвижной фазы TiO_x на кристаллиты Ni. Это подтверждено ИК-спектроскопическим исследованием адсорбции СО на восстановленных образцах. В области низких частот для них наблюдается полоса поглощения с аномально низкой частотой $\nu=1616\text{см}^{-1}$, что, согласно литературным данным [1], соответствует адсорбции СО на краевых центрах островков Ni на TiO_2 . Восстановление этих образцов при $T=600$ °С ведет к разрушению пленки $NiTiO_3$ и образованию крупных кристаллитов Ni на поверхности [2]. При восстановлении образцов, прокаленных при $T = 400$ °С, видимо, наблюдается рафт - "расползание" Ni по поверхности.

Показано, что, регулируя условия приготовления образцов, можно оказывать направленное воздействие на селективность их каталитического действия.

Список литературы.

1. Wu M.C., Moller P.J. Adsorption of CO on Ni-promoted TiO_2 (110)// Surface Sci.1991. v.250. N 1-3 p.179-184.
2. Слинкин А.А., Дулов А.А., Шпиро Е.С. и др. Исследование эффекта сильного взаимодействия металла с носителем. II. Поверхностные свойства и каталитическая активность Ni/TiO₂ катализаторов// Кинетика и катализ. 1988. Т.29. вып.3. с.694-700.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД.

Т.Х.Шохирева, Т.М.Юрьева, М.П.Демешкина, Л.Н.Шкуратова,
Н.Г.Скоморохова.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН.

Многочисленные исследования каталитических свойств различных оксидных систем в отношении реакции окисления метанола в формальдегид показали перспективность двух из них: Fe-Mo и Fe-Cr-Mo [1,2]. Использование этих систем позволяет получать чистый безметанольный формальдегид с большим выходом. Введение хрома в Fe-Mo катализатор значительно увеличивает термическую (химическую) устойчивость и механическую прочность, не снижая при этом активность и селективность.

Известным способом [3] получения катализаторов на основе оксидов Fe-Mo и Fe-Cr-Mo является соосаждение из растворов солей при определенном pH и температуре с последующей отмывкой и термообработкой осадка. Такой способ обеспечивает формирование активной фазы катализатора, однако, при этом образуется большое количество стоков, содержащих вредные ионы в концентрациях, значительно превышающих допустимые по санитарным нормам.

Попытки разработать экологически чистые технологии получения Fe-Mo катализатора известны [4], но в промышленности такие методы до сих пор не использовались. В связи с этим разработка экологически чистого способа получения оксидного Fe-Cr-Mo катализатора представляется актуальной.

Предлагаемый способ получения катализатора дает возможность использовать доступное сырье: парамолибдат аммония, железо металлическое, оксид хрома, органическая кислота. Железо загружают в емкость с кислотой, добавляют оксид хрома и парамолибдат аммония. Далее катализаторную массу перемешивают при нагревании до образования густой суспензии, выгружают, пластифицируют, формуют, затем сушат, прокаливают и таблетуют.

При приготовлении таким способом сточных вод нет, отходами термической обработки являются вода, двууглекислый газ и аммиак, которые легко улавливаются известными способами.

Катализатор работает при атмосферном давлении и температуре 573-623К, селективность при 623К 85-90% выход формальдегида 97%, время работы - два года.

1. T.S. Popov, V.I. Popov, V.N. Bibin, G.M. Bliznakov, G.K. Boreskov: *React. Kinet. Catal. Lett.*, v.3, 169, (1975).
2. С.К. Огородников, Формальдегид, Л., Химия, 1984.
3. Л.Л. Седова, Б.И. Попов, В.Я. Мозговая, В.Б. Накрохин, Ф.С. Нисиченко, А.С. 1109192 СССР.
4. А.Д. Рудник А.С. 1313500 СССР.

ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ РАСТВОРЕНИЕ – НОВЫЙ БЕЗЭТАЛОННЫЙ
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.В.Малахов, А.А.Власов, Н.Н.Болдырева, Л.С.Довлитова

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Химический состав – элементный и молекулярный (фазовый, поверхностный) – относится к факторам, от которых в первую очередь зависят каталитические и многие другие свойства гетерогенных катализаторов. Необходимость определения химического состава возникает на всех этапах создания и эксплуатации катализаторов: при разработке их состава и структуры, способов приготовления и технологии производства, в процессе промышленного изготовления, при хранении, наконец, в период эксплуатации, включая активацию и регенерацию; анализируют также отработанные катализаторы, являющиеся вторичным сырьем для извлечения ценных компонентов.

В Институте катализа СО РАН разработан новый метод химического фазового анализа – метод дифференцирующего растворения (метод ДР). От всех известных в настоящее время физических и химических методов этот метод отличается возможностью определения качественного и количественного фазового состава многофазных твердых веществ без использования эталонных образцов индивидуальных фаз. Поэтому метод ДР позволяет анализировать вещества с неизвестным фазовым составом, причем не прибегая к выделению индивидуальных фаз в чистом виде.

Метод ДР основан на исследовании кинетических кривых растворения анализируемых образцов. Условия растворения при этом выбирают так, чтобы твердые фазы, входящие в состав образца, растворялись с различной скоростью. В процессе растворения непрерывно (или через определенные промежутки времени) измеряют концентрации всех переходящих в раствор элементов. В результате получают зависимость изменения во времени концентрации элементов (интегральные кинетические кривые), или зависимость скорости изменения этих концентраций во времени (дифференциальные кинетические кривые).

В основу метода ДР положены физико-химические закономерности,

которые определяют:

- 1) ход процессов растворения индивидуальных фаз из их смесей в специально создаваемом динамическом режиме;
- 2) изменение стехиометрии растворения в ходе таких процессов.

Динамический режим заключается в искусственном увеличении концентрации (и температуры) растворителя непосредственно в ходе процесса растворения многофазного твердого вещества. В этих условиях возрастает химический потенциал растворителя μ и различные твердые фазы начинают последовательно переходить в раствор по мере достижения соответствующих этим фазам значений μ .

Стехиометрия растворения - S - характеризуется семейством стехиометрических (мольных) соотношений скоростей растворения элементов. Функции изменения стехиометрии растворения во времени $S(t)$ мы называем стехиограммами.

Разработанные нами алгоритмы позволяют на основе анализа кинетических кривых растворения отдельных элементов восстановить кинетические кривые растворения отдельных фаз, в том числе и в тех случаях, когда в процессе растворения смеси достигнуто хотя бы частичное разделение фаз. В итоге, анализируя кинетические кривые растворения элементов, можно определить молекулярные формулы твердых фаз и одновременно получить данные о количественном фазовом составе образца.

Главным требованием к детектору-анализатору элементного состава является возможность одновременного определения в потоке раствора всех элементов, входящих в состав анализируемых образцов. Такой анализ должен выполняться быстро (1 - 30 сек) и в широком диапазоне концентраций. В настоящее время для этой цели наиболее подходят методы, основанные на использовании техники индуктивно связанной плазмы, в частности, атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно связанной плазмой, работающие в комплекте с полихроматором.

К настоящему времени в Институте катализа СО РАН метод ДР был использован для исследования фазового состава нескольких сотен образцов исходных веществ, промежуточных продуктов и собственно гетерогенных катализаторов различных типов, состава и структуры.

Современные катализаторы крекинга нефтяного сырья

В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, В.П. Коновалова, В.И. Горденко

ОФ ИК СО РАН, Омск

В настоящее время ведущими фирмами мира производится около 200 марок катализатора крекинга. Такое количество наименований катализаторов крекинга обусловлено не только конкуренцией за рынок сбыта, но, в основном, технологическими потребностями конкретных установок крекинга нефтяного сырья. Современный катализатор крекинга конструируется под определенное назначение:

- максимальное производство бензина;
- максимальное произведение выхода бензина на его октановую характеристику;
- максимальный выход светлых нефтепродуктов;
- переработка остаточного нефтяного сырья;
- содержание определенных компонентов в газах крекинга с целью их использования в производстве метилтрет-бутилового эфира, алкилата, изомеризата и др.

Конструирование катализатора крекинга в соответствии с многочисленными требованиями к нему представляет довольно сложную задачу.

Несомненно, что основной проблемой в производстве катализаторов крекинга является синтез и модифицирование цеолита. В зависимости от задачи нефтепереработки химический и фазовый составы цеолита могут значительно изменяться. Это может быть цеолит с максимальным содержанием редкоземельных элементов, для ультрастабилизации могут быть использованы катион-деканионированные системы, матрица катализатора также должна удовлетворять соответствующим требованиям в зависимости от качества перерабатываемого сырья.

Для АОТ " Омский нефтеперерабатывающий завод" была проведена систематическая работа по улучшению стадий производства ка-

тализатора.

Были разработаны условия воспроизводимого синтеза цеолита. Синтез микрокристаллического цеолита и его модифицирование в смешанную катион-декатенированную форму, определенные условия ультрастабилизации таким образом подготовленного цеолита, в сочетании с химическим и фазовым составом матрицы, позволили создать катализатор для получения максимального выхода бензина.

После ввода в строй в 1994 году узла термообработок цеолита на АООТ "Омский нефтеперерабатывающий завод" будет производиться катализатор с характеристиками каталитических свойств, превышающих уровень для катализаторов ведущих фирм.

Ниже приведены сопоставительные данные по результатам крекинга для импортного катализатора (катализатор для получения максимального количества светлых нефтепродуктов) и перспективного катализатора АООТ "Омский НПЗ".

	К а т а л и з а т о р ы	
	сопоставительный образец	перспективный АООТ "Омский НПЗ"
Степень превращения, % вес.	76	80-82
Выход бензина, % вес.	52	60-62
Выход светлых, % вес.	72	78-80
Содержание ароматических углеводородов в бензине, % вес.	35	42-47
Износоустойчивость, %	93.5	95

Совокупность приведенных данных показывает, что как по каталитическим, так и по механическим свойствам перспективный катализатор превзойдет уровень зарубежного катализатора.

Таким образом, в рамках существующей технологии без капитальных вложений проведено значительное повышение уровня катализатора крекинга.

СЕКЦИЯ 2
ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗА

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЧИСТКИ

МАСЕЛ И РАФИНАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Лочинова А.В., Шарихина М.А., Томина Н.Н., Барламов А.В., Мирвоянц С.А.
Самарский Государственный технический университет

Гидрооблагораживание дистиллятного сырья, рафинатов и депарафинированных масел в отрасли длительное время осуществляется на катализаторах, разработанных для гидрообессеривания топлив. Применение существующих промышленных катализаторов не позволяет получать масла с необходимым уровнем качества из-за низкой гидрирующей активности катализаторов.

Разработку катализаторов для процессов гидрооблагораживания масел можно вести по двум направлениям – это создание новых по химическому составу катализаторов и совершенствование существующей композиции катализаторов за счет улучшения их физико-химических свойств и введения в базовые композиции дополнительных активных и промотирующих компонентов. И в том, и в другом случае при переработке высокомолекулярного сырья важное значение имеют пористая структура, форма и размер гранул катализатора. Подбором оптимальной пористой структуры, формы и размера гранул катализатора применительно к качеству сырья и условиям проведения процесса, а также способа введения активных компонентов можно частично решить задачу повышения гидрообессеривающей активности катализатора, что недостаточно для получения качественных масел. Повышение же гидрирующей и изомеризирующей активности катализатора требует введения в базовые композиции дополнительных активных и промотирующих компонентов.

В настоящее время разработана серия катализаторов гидрооблагораживания масел, для трех из которых разработана научно-техническая документация, освоено их промышленное изготовление и имеется опыт эксплуатации.

Катализаторы ГР-24М и ГР-26 вырабатываются на Новокуйбышевском заводе по производству катализаторов. Это широкопористые цилиндрические экструдаты с диаметром гранул 2,2-2,6 мм, в состав которых наряду с оксидами никеля и молибдена введены добавки вольфрама и кремния (ГР-24М) и олова и фтора (ГР-26). Технологии производства катализаторов разрабатывались применительно к существующему оборудованию установок 43-205"У" и 43-210 П и полностью реализуются с производительностью 2 т в сутки.

Благодаря усовершенствованию процесса подготовки массы носителя к экструзии за счет введения пептизирующих и регулирующих пористую структуру добавок, катализаторы, несмотря на значительные объем и эффективный радиус пор, обладают высокой механической прочностью — 2,5+3,0 кг/мм и более, большой внешней поверхностью, характеризуются высокой степенью использования внутренней поверхности. Введение модифицирующих добавок вольфрама и кремния в катализатор ГР-24М обеспечивает требуемую глубину гидрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и смол. Введение добавок олова и фтора в состав катализатора ГР-26 способствует повышению гидрирующей и гидроизомеризирующей активности. При степени гидрирования ПАУ 40–45 %отн. при температуре процесса 320–360°C температура застывания вакуумного газойля снижается на 5–7°. Выход гидрогенизата составляет 96 %мас.

Катализаторы ГР-24М и ГР-26 внедрены на промышленных установках гидроочистки масел на Уфимском, Волгоградском, Нижегородском и Ангарском НПЗ и эксплуатируются длительное время без снижения активности, не требуя регенерации.

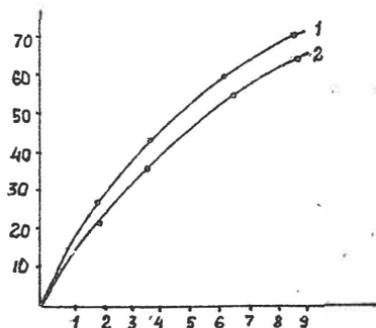
Для получения низкозастывающих легких масел разработан катализатор ПВЦ-85, который дает депрессию температуры застывания 50–60° и более. Опытно-промышленная партия катализатора ПВЦ-85 выпущена и внедрена в ПО "Ангарскнефтеоргсинтез" для процесса гидроизомеризации масла РЖ-8. ПВЦ-85 — это цеолитсодержащий алюмоплатиновый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием. Его основное преимущество — это высокая гидроизомеризирующая активность при минимальном увеличении содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции и выходе гидрогенизата до 85 %мас.

Таким образом, нами накоплен положительный опыт по синтезу и эксплуатации катализаторов гидрооблагораживания с получением масел с заданными свойствами путем совершенствования композиции катализатора, его пористой структуры и размера гранул.

Дальнейшее совершенствование катализатора требует замены устаревшего оборудования катализаторных производств и повышения качества исходного сырья. Это особенно касается формовочных машин, прокалочных агрегатов и др.

Кроме того, новые катализаторы с меньшим размером гранул требуют разработки и внедрения специальных устройств для загрузки катализатора в реактор.

После десорбции II в форме солей растворами полярных органических растворителей (спиртами, ацетоном) и осаднения продукта действием минеральной кислоты получают II, как правило, в форме сольватов.



Изотермы сорбции бензилпенициллина (БП) из водных раств. на гидрофобные сорбенты при 293 К

по оси абсцисс- сорбционная емкость по БП, г·л⁻¹
по оси ординат- равновесная концентрация БП в фазе раствора, г·л⁻¹

Кривая 1- Амберлит XAD-4
Кривая 2- Амберлит XAD-7

Выход II составляет около 70% от теоретического в пересчете на I, содержащийся в нативном растворе, что на 8-10% выше, чем при получении II по традиционной технологии, включающей выделение калиевой соли I из нативного раствора.

Нами изучено также получение II окислением I в водном или водно-органическом растворе в присутствии в качестве катализатора фиксированного в фазе высокоосновного анионита иона WO_4^{2-} . Показано, что анионит в WO_4^{2-} -форме обеспечивает получение результатов, идентичных результатам использования гомогенного катализатора (Na_2WO_4), но из-за частичной десорбции WO_4^{2-} из полимерной фазы присутствующими в реакционной массе анионами I и II после нескольких циклов каталитическая активность полимерного катализатора снижается.

Разработанный технологический процесс окисления I в фазе сорбента представляет практический интерес, т.к. он позволяет получать II без применения экстракции I из нативного раствора и сопутствующих ей операций выделения I из экстракта, регенерации и улавливания растворителей из отходов.

ЭНЗИМАТИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ЭКЗОЛИПАЗЫ МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В.Л.Айзенберг, С.А.Седина, С.А.Сырчин, Л.Н.Шиикаренко, А.Е.Мысак

Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К.Заболотного АН Украины,
Киев, Украина

Проблема интенсификации промышленных технологий принципиально связана с поиском новых катализаторов не только химической, но и биологической природы.

Современной тенденцией мирового производства является внедрение в химическую технологию переработки жиров энзиматического катализа. В настоящее время разрабатываются технологии непрерывного гидролиза жиров и масел в биореакторе с использованием иммобилизованных липолитических ферментов.

Осуществление энзиматического расщепления жиров, масел и родственных продуктов в промышленном масштабе по сравнению с энергоемким химическим гидролизом имеет несомненные преимущества, поскольку, благодаря пониженной температуре (в интервале 40-60°C), обеспечивается лучшее качество жирных кислот и глицериновых вод при высокой степени превращения субстрата (до 94%). С помощью липазы как биокатализатора можно получать незаменимые ненасыщенные жирные кислоты, например, γ -линолевую кислоту.

Степень гидролитического расщепления жиров, масел и родственных продуктов зависит от активности, концентрации энзима, его специфичности, продолжительности контакта с субстратом, условий катализа и пр.

Авторским коллективом Института микробиологии и вирусологии АН Украины селекционирован нетоксичный конкурентноспособный штамм гриба *Rhizopus cohnii* - активный продуцент термо- и щелочестойкой внеклеточной липазы - жирорасщепляющего энзима. Технология получения препарата липазы безотходна, экологична и экономична. Технический препарат экзолипазы может быть получен осаждением из фильтра

глубинной культуры гриба органическими растворителями: ацетоном, изопропанолом и др.

Препарат липазы обладает широким спектром действия по отношению к разнообразным жирам, в частности, кашалотовому жиру, растительным маслам, а также к пропинолу. Липаза из *Rhizopus solnii* в отсутствие активаторов гидролизует соевое, подсолнечное, рапсовое, кукурузное, хлопковое и другие растительные масла.

Значения липолитической активности технического препарата достигают 500-700 тысяч ед/г (титрометрический метод определения по оливковому маслу). Препарат проявляет активность в интервале температур 20-60°C и в области значений pH 6-9, стабилен при хранении.

С помощью гель-фильтрации на носителе "Superose 12 B" проведена частичная очистка препарата. Обнаружены две белковые полосы с различным содержанием липолитической активности. Определена изоэлектрическая точка энзима, которая находится в нейтральной области значений pH. Молекулярная масса энзима составляет около 30.000 ед.

При изучении каталитических свойств липазы проведено определение ее активности в отношении гидролиза триглицеридов оливкового масла - универсального субстрата для обнаружения липаз. Продукты гидролиза оливкового масла экзолипазой из *R. solnii* исследовались на ИК-спектрофотометре. Получены характеристические полосы поглощения в области 1760 см⁻¹ и 1720 см⁻¹. Четко проявляющийся после экстракции опытной смеси максимум полосы поглощения в области 1720 см⁻¹ является подтверждением наличия в продуктах гидролиза оливкового масла, катализируемого экзолипазой из *R. solnii* олеиновой кислоты. По полученным данным эмульсия оливкового масла гидролизует липазой в высокой концентрации на 51% за 1 час при температуре 37°C и pH 7.0.

Таким образом, экзолипаза из *Rhizopus solnii* является перспективным объектом для производства новых катализаторов энзиматической природы с целью создания современных экономичных и экологически чистых технологий получения жирных кислот и модификации различных типов жиров и масел.

Катализатор и промышленные процессы производства

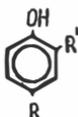
п-замещенных фенолов

И.В.Кожевников, М.Н.Тимофеева, А.П.Крысин*

Институт катализа СО РАН

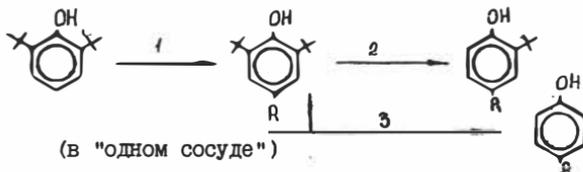
*Институт Органической Химии СО РАН

В Институте катализа им. Г.К.Ворескова и Институте Органической химии СО РАН разработан и запатентован в России удобный метод получения п-замещенных фенолов из доступного сырья - 2,6-ди-трет-бутилфенола. Формула п-замещенных фенолов:



где R = H, Me, Et, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOMe}$,
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ -
 стеарат), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{R}' = \text{H}$, трет- C_4H_9

Эти п-замещенные фенолы - ценные полупродукты тонкого органического синтеза в производстве медицинских препаратов, полимеров и антиоксидантов. Синтез выполняется в две стадии:



На первой стадии процесса с высоким выходом получают производные 2,6-ди-трет-бутил-4-R-фенолов, которые далее в присутствии катализаторов селективно переводятся в п-замещенные фенолы (стадии 2 и 3).

Основной новизной получения п-замещенных фенолов является применение катализаторов, позволяющих осуществлять процесс в I-2 стадии без использования растворителей и образования

сточных вод.

Способ позволяет синтезировать как известные, так и новые фенольные антиоксиданты, нетоксичные, неокрашивающие с различными функциональными группами.

Данная технология позволяет получить действующее начало лекарственного препарата Золотого корня - Тирозол (C_8H_9NO). Качество получаемого продукта лучше, чем показатели Тирозола, синтезированного традиционным химическим методом.

Данным методом продукт получают в 2 стадии, в то время как традиционные методы предполагают 5-7 стадий. Кроме того, на третьей стадии выход Тирозола в расчете на исходное сырье 2,6-ди-третбутилфенол - 50%, в то время как наиболее прогрессивный способ его получения из п-бромфенола дает выход 20%.

АКТИВАЦИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ АММИАКА В ТЕХНОЛОГИЯХ СВЯЗАННОГО АЗОТА

Зарубин В.М., Губа Н.Б., Барабаш И.И.

Украинский государственный институт азотной промышленности (УкрГИАП)

Каталитическое окисление аммиака относится к наиболее интересным с теоретической точки зрения и важным с точки зрения практики процессам гетерогенного катализа.

Конверсия аммиака кислородом воздуха лежит в основе ряда технологий связанного азота и осуществляется в промышленности на платиноидном катализаторе при высоких температурах и давлении.

Каталитический процесс окисления аммиака представляет собой сложную совокупность процессов массо- и теплопереноса между реагентом и катализатором, между продуктами химических реакций и инертными компонентами, что обуславливает противоречивость данных многочисленных исследований по влиянию некоторых параметров (линейной скорости газа, массовой скорости, времени контактирования, температуры исходной аммиачно-воздушной смеси (АВС)) на избирательность процесса по оксиду азота (II).

В данной работе представлены результаты промышленных и опытно-промышленных испытаний процесса конверсии аммиака на действующем агрегате производства азотной кислоты УКЛ-7,3 Горловского АК "Стирол", позволившие установить параметрическую связь между управляющими параметрами (линейная и массовая скорость газа, число сеток, время контактирования, активирующие добавки к АВС) и функциональным параметром (степень превращения NH_3 в NO).

На опытном контактном аппарате агрегата УКЛ-7,3 исследовано в широком интервале значений влияние массовой ($1,3-10,0 \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}$) и линейной скорости ($0,5-8,0 \text{ м/с}$) газа на избирательность процесса окисления аммиака до оксида азота (II).

Установлено, что массовая и линейная скорости газа оказывают влияние на выход оксида азота (II), образуя точку экстремума с минимальной степенью конверсии аммиака при скорости газа $2,0-2,5 \text{ м/с}$,

температура контактирования при этом составляет 890-900°C, температура ABC - 170-180°C и концентрация аммиака в ABC - 10,5% об.

Результаты исследований положены в основу математической модели процесса, позволяющей многовариантным поиском оптимизировать технологию окисления аммиака.

На промышленном контактном аппарате действующего агрегата УКЛ-7 исследовано влияние активирующей добавки (водорода) в исходную аммиачно-воздушную смесь на избирательность процесса окисления аммиака. Теоретические предпосылки данного технического решения основываются на известных приемах активации процесса окисления аммиака озоном, парами уксусной кислоты и др.

Показано, что в пределах содержания водорода в исходной реакционной смеси до 1.0% наблюдается стабильный прирост степени конверсии аммиака на 2-5%. Аналогичный эффект сохраняется и для процесса парокислородного окисления аммиака.

На основе экспериментальных данных разработана математическая модель в виде уравнения, устанавливающего связь между степенью конверсии аммиака и концентрацией реагентов (аммиака и водорода). При постоянной концентрации аммиака и переменной концентрации водорода значение степени конверсии аммиака асимптотически приближается к 100%. В этом случае растет температура процесса, что необходимо учитывать при общей оценке оптимизации процесса.

Выявленные в результате промышленных испытаний параметрические зависимости позволяют оптимизировать каталитический процесс окисления аммиака с улучшением основных технических показателей:

- достижение степени конверсии аммиака 98% для процессов под давлением;
- снижение безвозвратных потерь платиноидов до 50%;
- снижение вложений платиноидов до 50%;
- снижение температуры процесса на 30-50°C под давлением с соответствующим повышением надежности и срока службы катализатора.

ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ С ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКОЙ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ

Б.Д.Жигайло, В.М.Зарубин

Украинский Государственный институт азотной промышленности (УкрГИАП)

Практика эксплуатации агрегатов азотной кислоты показала, что в энерготехнологические схемы производства, содержащие рекуперационный газотурбинный аппарат, наиболее логично вписывается технология селективного каталитического восстановления непрореагировавших оксидов азота в отходящих газах с использованием в качестве газа-восстановителя аммиака.

Восстановление оксидов азота идет следующим образом:



При этом возможно протекание побочных реакций окисления аммиака кислородом, присутствующим в газовой смеси.



Полнота протекания основных реакций (1 и 2) зависит в основном от оптимизации следующих параметров: температура, время контактирования газа с катализатором, объемное соотношение аммиака к оксидам азота, тип катализатора.

Обычно для достижения более полной очистки от NO аммиак на восстановление оксидов азота подают с некоторым избытком по отношению к количеству, необходимому по стехиометрии. Это приводит к повышению содержания остаточного непрореагировавшего аммиака в очищенном газе.

Одним из наиболее предпочтительных способов снижения содержания остаточного аммиака в очищаемом газе является направление процесса по

пути взаимодействия аммиака с кислородом по реакции (3) до безвредных компонентов - азота и воды.

В результате проведенных исследований разработана технология селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком на двухслойном катализаторе. При этом на первом слое катализатора селективно протекают процессы по реакциям (1) и (2), а на втором слое - процесс по реакции (3).

Для осуществления процесса подобраны серийно выпускаемые промышленностью не содержащие драгоценных металлов катализаторы, при этом для получения более полной очистки от непрореагировавшего аммиака целенаправленно разработан также не содержащий драгоценных металлов катализатор, обладающий более глубокой селективностью по отношению к реакции (3). Нарработку этого катализатора можно осуществить на одной из промышленных установок по производству катализаторов.

Предлагаемая технология очистки позволяет снизить остаточную концентрацию оксидов азота в очищенном газе до 38-63 ppm (в лучшем зарубежном аналоге 65 ppm) и концентрацию аммиака до 7-19 ppm (в лучшем зарубежном аналоге 20 ppm).

Разработанная технология очистки освоена на промышленных установках, имеющийся опыт эксплуатации позволяет рекомендовать ее для промышленного внедрения.

**Сu- и Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КОНТАКТЫ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ
АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ.**

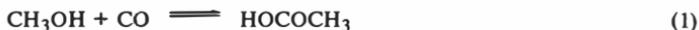
М.К.Старчевский, Ю.А.Паздерский
НИИ "Синтез", г.Борислав, Украина

И.И.Моисеев*

***ИОНХ РАН, Москва, Россия**

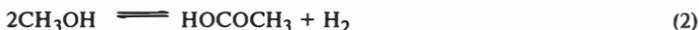
Разработка активных и селективных каталитических систем дегидрирования и окислительного дегидрирования алифатических спиртов позволяет создать ряд конкурентноспособных технологий, базирующихся на сырье, альтернативном нефтяному. К таким технологиям относится синтез метилформиата и этилацетата дегидрированием соответствующих спиртов, уксусной кислоты и ангидрида окислительным дегидрированием этилового спирта.

Метилформиат обладает высокой реакционной способностью и специфическими химическими свойствами, что позволяет рассматривать его в качестве ключевого "строительного блока" химии С1. Основной метод получения метилформиата в настоящее время - карбонилирование метанола



Стоимость оборудования для получения и очистки оксида углерода составляет около 80% всех затрат на оборудование для производства метилформиата, что приводит к существенному удорожанию товарного продукта.

Нами разработаны Cu- и Pd-содержащие каталитические системы дегидрирования метанола в метилформиат



Катализаторы активны в газовой фазе при 230-280°C. Конверсия метилформиата за проход достигает 30%, селективность по метилформиату - 85-93%. Съём метилформиата составляет 0.5-1.0 кг с литра катализатора в час.

Процесс получения метилформиата дегидрированием метанола обладает рядом преимуществ:

1. Сырьем служит только метанол, который является крупнотоннажным и дешевым промышленным продуктом.

2. Аппаратурное оформление процесса простое и требует минимальных капитальных затрат.

3. Количество теплоты, получаемое от сгорания образующегося в процессе водорода и побочных продуктов, выше количества теплоты, необходимого для осуществления процесса, поэтому нет необходимости в дополнительном источнике тепла.

Сравнение цен на ацетальдегид и этанол показывает, что уже в наше время могут быть рентабельными ряд производств, базирующихся на ферментативном этаноле, в частности, производства этилацетата и ангидрида уксусной кислоты. Реализация указанных процессов в промышленности сдерживается отсутствием катализаторов, позволяющих с высокой скоростью и селективностью осуществить одностадийный синтез этилацетата и ацетангидрида из этанола.

Бориславским НИИ "Синтез" совместно с ИОНХ РАН разработаны Cu-содержащие катализаторы селективного дегидрирования этилового спирта в этилацетат. Этанол превращается в этилацетат по мягкой эндотермической реакции



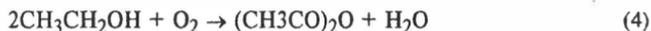
Производство этилацетата этим способом является одним из наиболее дешевых и перспективных.

Процесс получения этилацетата из этанола состоит из двух технологических стадий:

1. Каталитическое дегидрирование этилового спирта в этилацетат,
2. Разделение продуктов дегидрирования этилового спирта.

При использовании дешевого этанола этилацетат можно получить с себестоимостью 560-600 долл./т. Это примерно на 200 долл./т ниже, чем себестоимость эфира, полученного другими методами.

Жидкофазное окисление абсолютированного EtOH в присутствии Pd-содержащих катализаторов позволяет получить в одну стадию ангидрид уксусной кислоты



В условиях процесса часть образующегося ангидрида уксусной кислоты взаимодействует с этанолом, образуя этилацетат.

Испытываемая в настоящее время каталитическая система открывает перспективу создания технологии одностадийного синтеза ангидрида уксусной кислоты прямым окислением этилового спирта.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ НА ПОДЗЕМНОМ
САМОХОДНОМ ОБОРУДОВАНИИ

Жуков Г.И., Кулаев Ю.М., Погребняков И.М.
ЖезказганНИПИцветмет

За последние годы на подземных работах для разработки полезных ископаемых широкое распространение получили самоходные машины с приводом от дизелей. Созданы целые комплексы машин как основного технологического, так и вспомогательного назначения. Естественно, эксплуатация таких машин в шахтах приводит к тому, что при работе дизелей в рудничную атмосферу выбрасывается отработавший газ двигателей, который содержит вредные для здоровья человека токсичные компоненты.

Для сокращения содержания токсичных компонентов, содержащихся в отработавших газах при выбросе их в атмосферу, используется различная газоочистительная аппаратура, в т.ч. и каталитические нейтрализаторы различных типов. Использование каталитических нейтрализаторов позволяет значительно сократить в отработавших газах токсичные компоненты, которые являются продуктами неполного сгорания топлива. При определенных условиях каталитические нейтрализаторы способны сократить содержание, например, окиси углерода на 90-98 %. Происходит уменьшение альдегидов, сажи и т.д.

Однако, как известно, даже при использовании в качестве катализатора платины, нейтрализаторы начинают эффективно работать только при температуре свыше 220-250 °С. Специфика же эксплуатации подземных машин такова, что двигатели работают часто на переменных нагрузках и холостом ходе. Это связано с тем, что расстояния перемещения машин по выработкам небольшие, а также ограничены и скорости их движения. При таких условиях эксплуатации температура отработавших газов двигателей падает до 80-90 °С, что приводит к резкому снижению эффективности работы нейтрализатора, а катализатор покрывается сажей и изолируется от потока газа. Для восстановления эффективности катализатора требуется проведение его регенерации, что связано с

большими затратами времени и средств. В то же время, как показали исследования, подземные машины в течение рабочей смены до 50 % времени работают в режиме малых нагрузок на двигатель, т.е. с низкой температурой в реакторе нейтрализатора. В наилучших условиях эксплуатации находится катализатор в нейтрализаторах, установленных на малоподвижных машинах, где двигатель используется только для перестановки машины на рабочее место или производства каких-либо вспомогательных операций.

Попытки создания катализатора на основе композиции драг-металлов, работающего при более низких температурах отработавшего газа, дают некоторый положительный результат. Однако пороговый барьер, начало эффективной работы нейтрализатора удаётся сдвинуть в меньшую сторону на 20–25 °С, что крайне недостаточно и не позволяет решить существующую проблему по поддержанию в работоспособном состоянии нейтрализатора в течении всей рабочей смены.

Другим направлением исследований явилось искусственное поддержание необходимой температуры в зоне реакции нейтрализатора за счёт имеющихся энергоресурсов непосредственно на машине. Исследования показали, что достичь положительного эффекта в нейтрализаторах с катализатором на керамическом носителе очень затруднительно из-за большого расхода электроэнергии и может быть реализовано только в стационарных условиях. На подземных машинах с ограниченным источником электроэнергии поддержание необходимой температуры в зоне реакции, как показали опыты, возможно при условии использования в качестве первичного носителя катализатора металлического материала. Такие работы проведены в институте "ЖезказганНИИцветмет". Результаты работы показывают, что при сопоставимых расходах электроэнергии для поддержания необходимой температуры в реакторе нейтрализатора можно достичь эффективной работы катализатора по обезвреживанию токсичных продуктов неполного сгорания топлива, даже при работе двигателя на холостом ходу. При этом эффективность нейтрализатора достигает 40–50 % и выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В.В.Бак, П.М.Щербаков, С.А.Егоров, М.Н.Якубович

УкрНИИгаз, Институт физической химии АН Украины

Важнейшим видом химического сырья нефтяного происхождения на ближайшую перспективу является синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Одним из путей переработки синтез-газа в углеводороды (УВ) является процесс Фишера-Тропша. Синтез Фишера-Тропша, однако, уступает современным нефтехимическим процессам переработки углеводородного сырья в товарные нефтепродукты из-за низкой селективности используемых катализаторов.

Теоретические и практические достижения на ранних этапах развития синтеза Фишера-Тропша подробно описаны в научной литературе.

В связи с непрерывным ростом стоимости и дефицита нефтяных углеводородов интерес к процессу Фишера-Тропша в последнее время стал резко повышаться. Исследовательские работы в этой области сконцентрированы на повышении селективности процесса с целью получения высококачественного сырья для химических процессов и прежде всего на поиск и синтез катализаторов нового поколения. Для этого необходим нетрадиционный подход и поиск направлений, приводящих к отклонению от классической модели роста углеродной цепочки по Шульцу-Флори-Андерсену и сдвигающих процесс в сторону сужения спектра полученных УВ с помощью полифункциональных катализаторов, способных не только реализовать рост углеродной цепочки, но и регулировать состав продуктов за счет вторичных реакций процесса (изомеризация, алкилирование, крекинг и ароматизация).

Институтом физической химии АН Украины разработаны принципиальные основы подбора и синтеза эффективных кобальтовых контактов, нанесенных на диоксид кремния различной пористой структуры, для процесса получения УВ из синтез-газа.

С целью проведения комплексных испытаний получения синтетических моторных топлив из природного газа через стадию получения синтез-газа, на опытном участке УкрНИИгаза создана пилотная установка с объемом реактора на 1 литр катализатора.

На пилотной установке УкрНИИгазом и Институтом физической химии АН Украины проведены испытания синтеза УВ из CO и H₂ на катализаторе нового поколения при следующих технологических параметрах:

Температура, °С	- 250-260
Давление, Мпа	- 5
Объемная скорость, ч ⁻¹	- 1300-1400

Состав исходного синтез-газа, об. % :

CO	- 23,0
H ₂	- 64,0
CO ₂	- 8,0
CH ₄	- 2,8
N ₂	- 2,0
H ₂ O	- 0,2

Выход целевых продуктов с 1 м³ катализатора в сутки составил:

-пропан-бутановая фракция, т/м ³ .сутки	- 1,70	
- бензиновая фракция	---x---	- 1,44
- дизельная фракция	---x---	- 0,41

Выход целевых продуктов на 1м³ пропущенного синтез-газа составил:

- пропан-бутановая фракция г/м ³ (CO+H ₂)	- 71,1	
- бензиновая фракция	---- x ----	- 60,2
- дизельная фракция	---- x ----	- 17,1

Бензиновая фракция имела следующий фракционный состав, оС:

н.к.	- 20.
10%	- 30
50%	- 66
90%	- 150
к.к.	- 185

Полученная бензиновая фракция соответствует бензину марки А-76 ГОСТ 2084-77.

WORLD GROWTH OF ENERGY CONSUMPTION AND THE INCREASING NEEDS FOR CATALYTIC CONVERSION AND HYDROTREATMENTS OF PETROLEUM FRACTIONS

H.J.Lovink

Akzo Nobel Catalysts, The Netherlands

Although this sounds hardly believable in the western countries all major forecasts predict a further increase of the energy needs in the coming 15-25 years, even if this will imply a corresponding higher CO₂ production.

A survey is given of the projects of e.g.:

- The International Energy Agency in Paris
- The World Energy Council
- Several institutes in the US, Europe and Japan

Comparisons show that Asia,s Pasific Rim is particulary rapidly developing, almost following mathematically an "eigen line".

The consequences regarding catalytic processing and catalysts are estimated, just as the increased:

- Quantities of transportation fuels
- Chemical feedstocks
- Sulphur production

Although the world's reserves in oil and gas are stated to be for "more and more" years some changes can be expected in the competition between the various fuels.

The relative growth of mid distillates, diesel and jet fuel is world-wide higher than that of motor gasoline which has an impact on the choice of the optimum conversion processes.

ГИДРИРОВАНИЕ МАСЛЯНЫХ РАФИНАТОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Е.А.Есипко, В.А.Болдинов, В.Р.Блохинов, Н.Н.Прошин

АООТ "Ярославнефтеоргсинтез"

В настоящее время повышаются требования к показателям качества базовых масел, одновременно наблюдается тенденция к ухудшению химического состава сырья для их получения. Все это усложняет получение высококачественных масел традиционными процессами, основанными на экстракционном разделении. Эта задача может быть решена путем освоения новых процессов, в том числе гидрокаталитических, с использованием новых цеолитсодержащих каталитических систем при минимальном объеме реконструкции действующих производств.

На комбинированной установке по производству масел КМ-2 АООТ "Ярославнефтеоргсинтез" на блоке гидропроцессов освоен процесс гидроконверсии остаточного рафината (фр. выше 490°C). Процесс проводят в присутствии каталитической системы, состоящей из алюмоникельмолибденового катализатора гидрирования (ГМ-85) и двух катализаторов гидроконверсии масляных фракций (КДМ-1 и КМ-2Я), содержащих 40-50%мас. ГВК-цеолита типа "пентасил", активных в реакциях гидродепарафинизации, гидроизомеризации, гидрообессеривания. С ростом температуры процесса (см. табл.) уменьшается величина показателя преломления (с 1.4839 до 1.4811) и понижается температура плавления (от 45.0 до 41.2°C) рафината. Компоненты базовых масел после депарафинизации гидрированных рафинатов (Т застывания от -15 до -20°C) имеют улучшенные показатели цвета (3,5 ед.ЦНТ), серы (уменьшение с 1.6 до 0.39 %мас.). Особенно важно повышение индекса вязкости (от 6 до 8 пунктов). Это позволило вырабатывать товарные масла перспективного ассортимента.

Таблица Гидроконверсия остаточного рафината (W=0.5 ч⁻¹, P=3.0 МПа, H₂ = 1000 нм³/м³)

Показатели	Температура процесса, °С			
	320	330	340	350
Остаточный рафинат до и после гидрирования				
Показатель преломления при 50°С	1.4864/ 1.4839	1.4860/ 1.4837	1.4855/ 1.4815	1.4855/ 1.4811
Структурно-групповой состав % масс				
парафиново-нафтеновые	-	-	-	63.3/69.8
ароматические, в том числе:	-	-	-	35.7/29.7
- моноциклические	-	-	-	27.2/27.2
- бициклические	-	-	-	4.1/1.2
- полициклические	-	-	-	4.4/1.3
смолы	-	-	-	1.0/0.5
Депарафинированные масла, полученные из гидрированных рафинатов				
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	19.80	19.58	19.80	19.24
Индекс вязкости, пунктов	84	85	87	90
Температура застывания, °С	-19	-15	-20	-19
Коксуемость, % масс.	0.54	0.46	0.40	0.34
Цвет, ед. ЦНТ	4.5	4.5	4.0	3.5
Температура вспышки, °С	236	238	270	256
Содержание серы, % масс.	0.89	0.76	0.54	0.38
Выход деп.масла на рафинат, % масс.	78.3	80.9	82.4	83.4
Структурно-групповой состав, % масс.				
парафиново-нафтеновые	-	-	-	60.3
ароматические в том числе:	-	-	-	38.9
- моноциклические	-	-	-	32.5
- бициклические	-	-	-	4.7
- полициклические	-	-	-	1.9
смолы	-	-	-	0.8

Анализ остаточного рафината до и после гидрирования, а также депарафинированных масел, полученных из него, показывает, что происходит изомеризация высокоплавких гибридных парафино-нафтовых углеводородов в высокоиндексные масляные компоненты (ранее они входили в состав петролатума). Также происходит гидрирование полиядерной ароматики и смол, что улучшает кристаллизацию и выделение высокоплавких углеводородов на стадии депарафинизации. Образующийся осадок хорошо фильтруется и промывается растворителем, отбор остаточного депарафинированного масла увеличивается на 3-5%мас.

МАГНИТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД

В.С. Стопский, И.А. Фридман, А.Д. Шейнкман
Всероссийский научно-исследовательский институт жиров

Дисперсные никелевые катализаторы - одни из наиболее распространенных в практике органического синтеза катализаторов гидрирования.

В технике катализатор отделяют от реакционных сред гидромеханическими методами. Эта технология энергоемка, использует громоздкую аппаратуру и зачастую пожароопасна. Однако, наличие у никелевых катализаторов магнитных свойств позволяет заменить традиционную технологию методом магнитной сепарации (МС).

Известны три основных класса дисперсных никельсодержащих катализаторов:

Скелетные: продукты выщелачивания порошков сплава никель/алюминий. Отличаются высокой удельной магнитной восприимчивостью (до $8-9 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$), значительной плотностью ($2000-3500 \text{ кг}/\text{м}^3$) и сравнительно большими размерами частиц ($5-1000 \text{ мкм}$). Применяются главным образом в производствах основного и тонкого органического синтеза.

Катализаторы "никель на носителе".

Удельная магнитная восприимчивость изменяется от 0,00004 до 0,000065 $\text{м}^3/\text{кг}$. Плотность порядка $1600-2500 \text{ кг}/\text{м}^3$. Размеры частиц - $0,25-150 \text{ мкм}$, причем доля мелких ($<1 \text{ мкм}$) фракций достигает 10%. Широко применяются в нефтехимической и масложировой промышленности.

Никель-медные соосаждённые катализаторы.

Отличаются также высокой удельной магнитной восприимчивостью ($8-9 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$) и плотностью (до $8900 \text{ кг}/\text{м}^3$) частиц. Очень мелкодисперсны. Ограниченно применяются в масложировой промышленности. Отмеченные физико-химические свойства катализаторов и реакционных сред, а также особенности технологии разных отраслей химического производства обуславливают различный подход к МС соответствующих дисперсных систем.

Легче всего выделяются из реакционных сред скелетные катализаторы. Самые мелкие частицы улавливаются магнитными сепараторами, для которых силовая характеристика

$$A = V \times \text{grad } B \leq 10 \text{ Тл}^2/\text{м}$$

где V - магнитная индукция в рабочем канале сепаратора. Кроме того, значительная доля катализатора (до 30%) отделяется седиментацией. Это позволяет в периодических процессах применять емкостные статические сепараторы накопительного действия по осадку, конструктивно сочетающие отстойник и магнитный фильтр-сепаратор. В непрерывных процессах

эффективны барабанные, карусельные, центробежные, трубчатые и иные низкоградиентные сепараторы. Достигается практически полное (свыше 99,99%) извлечение катализатора. В отличие от этого, катализаторы типа "никель на носителе" и никель-медные применяются для переработки продуктов, образующих высоковязкие, агрегативно и седиментационно устойчивые, склонные к структурированию дисперсные системы, извлечение катализатора из которых затруднено. Здесь необходимо применять высокоградиентные магнитные сепараторы (ВГМСп) с силовой характеристикой $A \geq 1500 \text{ Тл}^2/\text{м}$.

Технологические установки нефтехимической и масложировой промышленности отличаются высокой производительностью. Для таких процессов наиболее рационально применение роторных сепараторов непрерывного действия.

Поскольку активность и магнитные свойства катализаторов взаимно коррелируют, метод МС создает уникальную возможность селективно отделять и возвращать в производственный цикл активный катализатор, отбрасывая дезактивированный. Этот технологический прием реализуется в двухкаскадных установках, где на первой стадии в ВГМСп с $A = 1500\text{-}2000 \text{ Тл}^2/\text{м}$ извлекается высокомагнитная фракция катализатора. Для отделения маломагнитных фракций используются ВГМСп с $A \geq 4000 \text{ Тл}^2/\text{м}$ или механические фильтры.

Технология МС весьма экономична. Так, в производстве гидрированных жиров для стандартной установки производительностью 5 т/ч необходимая производственная площадь уменьшается со 110 до 45 м, а строительный объем - с 540 до 180 м³. Резко снижается расход ресурсов на тонну продукции: катализатора - с 0,17 до 0,06 кг; фильтровальной ткани - с 0,315 до 0,006 м; фильтр-порошков с 1,5 до 0,015 кг; потери продукции - с 0,24 до 0,024 кг. Коэффициент загрузки основного оборудования возрастает с 0,64 до 0,95. Экономический эффект составляет 85 млн. рублей в ценах июня 1994 г.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Алькаева Е.М., Андрушкевич Т.В., Зенковец Г.А., Макаренко М.Г.

Институт катализа им. Г.К.Борескова, г. Новосибирск.

Никотиновая кислота - жизненно необходимый витамин РР и полупродукт в синтезе многих фармацевтических препаратов. Существующие методы ее получения, положенные в основу действующих производств, включают много стадий и сопровождаются образованием больших количеств сточных вод и побочных продуктов, требующих обезвреживания [1-4].

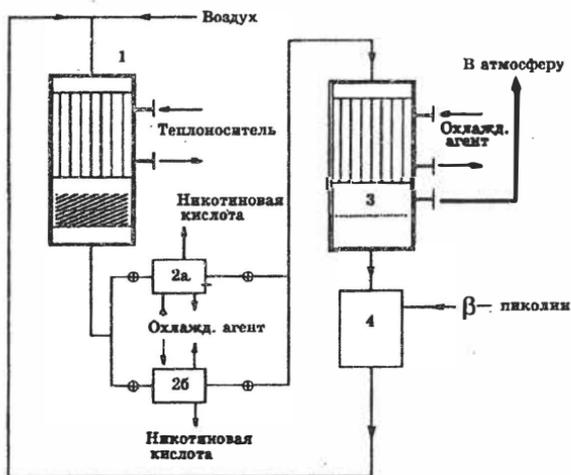
Наиболее перспективным методом получения никотиновой кислоты является гетерогенное каталитическое окисление β -пиколина кислородом воздуха. Поиск катализаторов в этом направлении проводился последние 25-30 лет, однако практически важных результатов не было получено: максимально достигнутое значение выхода никотиновой кислоты- 48% [5].

Нам удалось разработать оксидный катализатор, обеспечивающий выход никотиновой кислоты 80-85% при производительности около $60 \text{ г л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, и предложить принципиально новый тип производства никотиновой кислоты.

Принцип получения никотиновой кислоты в данном случае основан на одностадийном прямом окислении β -пиколина кислородом воздуха. При этом технология процесса, как видно из упрощенной схемы, приведенной на рисунке, характеризуется простыми инженерными решениями.

Процесс получения никотиновой кислоты осуществляется в проточном трубчатом реакторе, куда подается до 1% β -пиколина, до 30% водяных паров, остальное воздух. Вода, небольшое количество непрореагировавшего β -пиколина и альдегид конденсируются и рециркулируются на стадию синтеза для допревращения, обеспечивая тем самым полное использование сырья. Отходящие газы не требуют очистки, т.к. содержат CO_2 , O_2 и N_2 .

Выделение никотиновой кислоты производят сразу после реактора при температуре 200°C . Низкая температура проведения реакции (около 250°C) благоприятствует тому, что в продуктах реакции отсутствуют смолообразные вещества. Поэтому никотиновая кислота, выделенная сразу после реактора, может использоваться как технический продукт. После простой перекристаллизации из воды ее характеристики соответствуют фармакопейным требованиям.



Принципиальная схема процесса получения никотиновой кислоты.

1-реактор, 2-кристаллизаторы, 3-конденсатор, 4-смеситель

Таким образом, предлагаемый процесс по сравнению с действующими является экологически чистым, менее энергоемким и более простым в технологическом осуществлении.

Литература

1. H.Y.Franch, J.W.Stadelhofer. //Industrial Aromatic Chemistry Raw Materials Processes Products. - Berlin, - 1988, s.406-408.
2. Патент США 2586555, 1952.
3. Авторское свидетельство СССР 235764, опубл. Б.И. N6, 1969.
4. Б.В.Суворов, Н.А.Белова, В.И.Гостев. // Кинетика и катализ. -1993.- т.34. - 2.-с.296.
5. S. Jaras, Stev T. Lundin //J. Appl. Chem. Biotechnol. - 1977. - 27. - p.499.

НОВЫЙ МЕТОД ГЛУБОКОЙ СЕРООЧИСТКИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

В.В.Лунин, А.В.Зосимов, Ю.М.Максимов, Н.Н.Сычев, Л.Н.Свиридова
Химический факультет МГУ, ТОО «Инвавилон»,
ТОО «Комплексные исследования»

В последнее время непрерывно возрастают требования к экологической безопасности моторных топлив. В Западной Европе и США с 1994 года вводится стандарт, по которому остаточное содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 0,03%, а в Калифорнии 0,003%.

Промышленные процессы гидрообессеривания не обеспечивают такой глубины очистки. В дизельном топливе остаточная сера содержится в соединении тиофенового ряда, степень удаления которых при гидроочистке не превышает 40-60%.

Нами разработан новый метод глубокой сероочистки нефтяных фракций с температурой кипения 200-350°C. Суть метода заключается в том, что серосодержащие соединения окисляются в гетерофазном процессе при образовании эмульсии дизельного топлива и водного раствора катализатора-переносчика электронов. В этом методе сера в водорастворимых соединениях переходит в водную фазу эмульсии. Таким образом, остаточное содержание серы в дизельном топливе может быть доведено до 0,0005%. Катализатор-переносчик электронов в процессе сероочистки топлива практически не расходуется, так как он содержится в водной фазе и может быть использован после электрохимической регенерации для очистки следующих порций топлива.

Преимуществами метода являются:

- простота аппаратного оформления, так как все процессы идут при нормальных давлении и температуре;
- небольшие энергозатраты;
- получение некоторого количества водорода, который может быть использован в промышленных процессах нефтепереработки.

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛА ИЗ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ УГОЛЬНЫХ ШАХТ.

Кленов О.П., Носков А.С., Золотарский И.А., Гогин Л.Л.,
Матрос Ю.Ш.

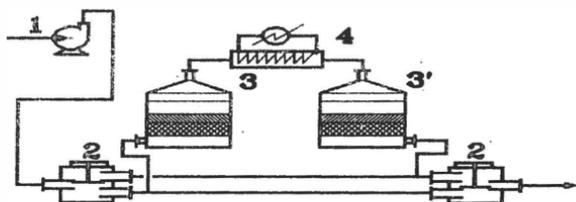
Институт катализа Сибирского отделения РАН,
г.Новосибирск, Россия

В 80-х годах ежегодно во всем мире на угольных шахтах извлекалось и транспортировалось на поверхность около 15 млрд. куб.м метана. Основная доля шахтного метана (около 3/4) приходится на вентиляционные выбросы. Требования безопасного ведения работ в шахтах обусловили жесткие ограничения на содержание метана в выбросах, где он не должен превышать 2 % объем. Отсутствие промышленных технологий переработки низкоконцентрированных метано-воздушных смесей и утилизации метана привело к тому, что все выбросы угольных шахт поступают в атмосферу.

Настоящее сообщение посвящено разработке промышленной технологии утилизации метано-воздушных выбросов угольных шахт. Технология основана на каталитическом беспламенном окислении метана с использованием разработанного в Институте катализа СО РАН (Новосибирск, Россия) нестационарного каталитического процесса – "Реверс-генератор тепла" (см. рис. А). Процесс заключается в пропускании метано-воздушных выбросов без дополнительного подогрева через каталитический реактор, в котором между слоями инертного материала находится слой катализатора. Направление движения выбросов через реактор периодически меняется на противоположное (реверс потока). Управление процессом осуществляется за счет изменения длительности между переключениями направления фильтрации. Это позволяет при концентрациях метана в выбросах в диапазоне 0,5 – 2,0 % об. и температуре исходного газа 10 – 30°C получать в слое катализатора температуру 900 – 1050 °С (см. рис. Б), необходимую для эффективной работы теплоэнергетического оборудования и производства энергии. Съем тепла осуществляют из середины слоя катализатора. Степень очистки выбросов от метана практически полная.

При выполнении данной работы были созданы катализаторы на основе оксидов марганца, стабильно работающие при температурах 900 – 1000 °С при окислении метана. При таких температурах процесс окисления протекает не только на поверхности катализатора, но и в газовой фазе. Это потребовало как дополнительных кинетических исследований, так и создания математических моделей для теоретических исследований предлагаемого процесса окисления шахтного метана. После пилотных

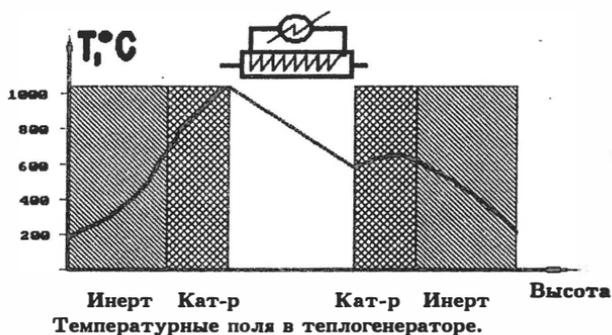
A)



Принципиальная схема теплогенератора

1 – вентилятор, 2 – переключающие клапаны, 3,3' – реактор,
4 – утилизатор тепла.

B)



испытаний предлагаемого процесса, на реакторе производительностью до 100 м³/час с концентрацией метана до 2 % об. начато сооружение крупномасштабной установки. Первой промышленной установкой является теплоагрегат для одной из шахт Кузбасса (Россия) производительностью 2,5 Гкал/час теплофикационной воды. Теплоагрегат использует метано-воздушные вентилябросы, с общим расходом до 30 тыс.м³/час, с концентрацией метана 0,5 – 3,0 % об. и заменит на шахте теплофикационную котельную, работающую на угле.

СЕКЦИЯ 3

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ПРОГРАММЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ РОССИИ И ЗАПАДНЫХ ФИРМ

АО "КАТАЛИЗАТОР" ОТКРЫТО ДЛЯ СОТРУДНИЧЕСТВА

А. В. Качкин, В. И. Башин

АО "Катализатор", г. Новосибирск

АО "Катализатор", созданное на базе СКТБ катализаторов с опытным заводом, специализируется в области разработки технологий катализаторов и носителей.

Здесь, в Сибири, нам удалось создать уникальный опытно-экспериментальный комплекс, позволяющий разрабатывать технологии и выпускать опытные и промышленные партии катализаторов широкого назначения. Более, чем 20-летний опыт в технологии и производстве катализаторов и носителей, техническая оснащенность опытного завода АО "Катализатор", высокий профессионализм персонала позволяют выпускать практически любые виды катализаторов. Нашими заказчиками являются крупнейшие предприятия России: Казанское ПО "Оргсинтез", ПО "Омскнефтеоргсинтез", Волжское ПО "Оргсинтез", ПО "Нижнекамскнефтехим" и другие. Мы выпускаем более 500 тонн катализаторов и носителей в год.

Основную номенклатуру завода составляют носители на основе оксида алюминия и катализаторы на их основе. Кроме того выпускаются различные катализаторы по спецзаказам. Опытный завод АО "Катализатор" оснащен равнообразным оборудованием, отвечающим различным способам приготовления катализаторов. Опытный завод занимает важное место в структуре АО "Катализатор". Здесь окончательно отрабатываются методики и оборудование для приготовления катализаторов, а затем ведется наработка их партиями, обеспечивающими загрузку промышленных реакторов.

АО "Катализатор" располагает оборудованием собственной разработки, успешно прошедшим опробование, как на опытном заводе, так и на промышленных предприятиях. Это формователи гранул из паст и суспензий, позволяющие получать гранулированный продукт с широким диапазоном геометрических размеров и свойств; шнековые прессы для переработки катализаторных масс с широким диапазоном реологических свойств; прокалочные печи (до 1300°С), позволяющие получать продукт с высокой степенью однородности физико-химических свойств; аппараты для физико-химической активации, позволяющие проводить химическую акти-

вадию твердых веществ; аппараты для сушки, пластификации и некоторых других технологических процессов. Действует установка для реализации перспективного проточно-циркуляционного метода синтеза нанесенных катализаторов, позволяющая получать как равномерное, так и корочное распределение активного компонента, что особенно важно для приготовления катализаторов, содержащих драгметаллы.

АО "Катализатор" проектирует и изготавливает для заказчиков отдельные образцы перечисленного оборудования, а также, по желанию заказчика, осуществляет их комплектную поставку.

Высокая оснащенность АО "Катализатор" современными приборами позволяет оперативно получать исчерпывающие сведения об анализируемых образцах: их химическом, гранулометрическом и фазовом составе, прочности, насыпной плотности, пористости и о других более тонких характеристиках.

Уникальный информационный потенциал по промышленным катализаторам сконцентрирован в АО "Катализатор": технологические регламенты и ТУ, фирменные каталоги и рекламные проспекты по катализаторам, патенты и др. Функционирует банк данных, содержащий деловую информацию по катализаторам, а также по предприятиям химических отраслей страны.

Мы работаем над катализаторами широкого назначения - для химической и нефтехимической промышленности, транспорта, медицины, экологии.

Покупая наши технологии, партнеры могут рассчитывать на сотрудничество и помощь в освоении на своем предприятии.

Сегодня АО "Катализатор" - это самостоятельная организация, сохранившая прочное деловое партнерство с Институтом катализа СО РАН. Высокий научный потенциал Новосибирского Академгородка, наличие производственных мощностей привлекают к АО "Катализатор" внимание зарубежных партнеров. По контрактам ведутся работы с фирмами США, Голландии, Италии. По нашим технологиям ведутся регулярные экспортные поставки катализаторов в Словакию, Болгарию, Польшу, Румынию.

Сегодня мы - в поиске новых решений, новых партнеров, новых путей реализации наших возможностей.

СПЕКТРОМЕТР РЕНТГЕНОВСКИЙ СКАНИРУЮЩИЙ КРИСТАЛЛ-ДИФРАКЦИОННЫЙ ПОРТАТИВНЫЙ "СПЕКТРОСКАН"

Крекин Ю.С. (НПО "Спектрон", С.-Петербург).

Назначение.

Спектрометр предназначен для определения содержаний химических элементов в различных веществах: сплавах, порошках, растворах, поверхностных покрытиях и фильтрах.

Аналитические возможности.

Диапазон определяемых элементов: от Са (атомный номер $Z = 20$) до Рu ($Z = 94$). Пределы обнаружения прибора L для большинства элементов лежат в диапазоне от 1 до 20 ppm (0,0001 - 0,002 мас. долей в %). Исключение составляют лишь Са и группа элементов от Ag ($Z = 47$) до Sb ($Z = 51$), для которых L составляет величину порядка 0,05%.

При анализе тонких осадков на фильтрах аналитический сигнал пропорционален поверхностной плотности определяемого элемента P [г/кв.см]. Значения L для этих случаев лежат в диапазоне от 0,03 до 0,2 мкг/кв.см, что при осаждении металлов из объема жидкости 50 мл на фильтр диаметром 14 мм (поставляется аттестованная методика) соответствует содержанию от 3 до 12 мкг/л, т.е. $3 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-6} мас.% (для упомянутых выше элементов - Са и группы от Ag до Sb значение L на 1-2 порядка выше).

Диапазон определяемых содержаний - от 3L до 100%.

Апробация.

Прибор аттестован Госстандартом как средство измерений.

Сравнение с аналогами.

Преимущества по сравнению с кристалл-дифракционными приборами общепромышленного назначения (фирмы ARL (США), SIEMENS (Голландия), SHIMADZU (Япония), ПО "Научприбор" (г. Орел) и др.):

- прибор настольный, мощность рентгеновской трубки и потребляемая
- мощность на 2-3 порядка ниже (не требуется водяное охлаждение)
- при сохранении аналитических параметров для большинства элементов, тяжелее Са; по сравнению с зарубежными прибор дешевле от 20 до 50 раз.

Преимущества по сравнению с ближайшим аналогом - портативным кристалл - дифракционным спектрометром PORTASPEC (США):

- более высокое энергетическое разрешение, меньшая в 10 - 40 раз мощность РТ;
- больший диапазон анализируемых элементов; прибор дешевле примерно в 5 раз.

Сравнение с малогабаритными энергодисперсионными приборами.

В подавляющем большинстве случаев целесообразна замена малогабаритных приборов с энергодисперсионным способом разложения излучения на "СПЕКТРОСКАН", т.к. по размеру, массе, энергопот-

реблению и стоимости он совпадает или близок к ним, а по аналитическим параметрам превосходит их в несколько раз.

Программно - методическое обеспечение.

Программно - методическое обеспечение, разработано для IBM - совместимых персональных компьютеров. Оно включает два основных типа программ - качественного и количественного анализов.

Программы качественного анализа позволяют получить спектр рентгеновской флуоресценции образца в диапазоне длин волн от 400 до 3300 миллиангстрем, определить наличие элементов в образце неизвестного состава, приблизительно - с погрешностью 10-30%, оценить их содержания, а также проводить различные манипуляции со спектрами: сложение, вычитание, наложение и линейные преобразования.

Программы количественного анализа позволяют определить содержания элементов с точностью, не уступающей точности рядового химического анализа, а для образцов неизвестных материалов - с точностью 5 - 10 отн %.

В ситуациях с плохим соотношением сигнал-фон предусмотрены несколько способов вычитания фона (аппроксимация полиномом по длине волны, интерполяция по измерениям "справа" и "слева", расчет фона по данным измерения некогерентного рассеяния любого участка спектра), а также вычитание результатов "холостого" опыта.

Технические данные.

Способ выделения линий спектра - дифракция на кристалле LiF(200). Рентгенооптическая схема - по Иоганссону.

Энергетическое разрешение на линии FeKa - 14-20 миллиангстрем (45 - 65 эВ).

Прибор состоит из 2-х блоков:

- спектрометрический - габариты: 210x390x430 мм, масса: 18 кг;

- регистрирующий - габариты: 260x130x330 мм, масса: 6 кг.

Питание - от сети 220 В,

Потребляемая мощность - 100 Вт.

Мощность рентгеновской трубки - 4 Вт.

Напряжение на аноде - 40 кВ.

Прибор радиационно безопасен - превышение мощности экспозиционной дозы над фоном отсутствует.

Серийно выпускаются 2 модификации с пробозагрузочным устройством на 1 пробу и 1 модификация на 20 проб.

Гарантия - 12 месяцев.

Дополнительные услуги.

Программный продукт для качественного и количественного анализа.

Аттестованная методика и комплект реагентов для анализа жидкостей (вода, спирты) на содержания металлов от 5-15 мкг/л до 5-10 мг/л.

Аттестованная методика анализа почв на Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Pb (от 10-20 ppm и выше).

Аттестованная методика анализа металлов в биологических объектах.

Портативная мельница для истирания порошковых проб.

CHIMET - A NEW CATALYST MANUFACTURER

M. Carboni

CHIMET Catalyst Department (Italy)

What is CHIMET

CHIMET Spa is a chemical-metallurgical company, founded in the mid-seventies, which has become in a very short time one of the Italian leader companies for the recovery and the refining of precious metals.

It is part of the most important goldsmithery group in the world: "Gori & Zucchi Spa". CHIMET is able to treat all kinds of industrial scraps containing gold, palladium, platinum, rhodium and copper and to recover, refine and inert any kind of material, coming from gold and silver workshops, chemical, petrochemical, photographic and galvanic industries. All the plants of CHIMET are located in the beautiful Tuscanian country near Arezzo.

The continuous evolution in the field of precious metals has induced the Company, since 1984, to diversify its business, thus participating in the field of "Fine Chemistry". Therefore the production of high standard "PRECIOUS METALS CATALYSTS" was started, together with "SERIGRAPHIS PASTES" and "LIQUID GOLD".

CHIMET CATALYST DEPARTMENT

Any type of noble metal catalyst (Pt, Pd, Rh and Ru) can be produced by "CHIMET Catalyst Department", either supported on activated carbon, alumina, barium sulphate, silica and other supports in different metal contents, different particle shapes and sizes (powder, pellets, granules, spheres) in dry and wet forms or unsupported like Pt and Pd oxides. Moreover, CHIMET recovers Pt, Pd and Rh from all types of spent catalyst in the shortest time with optimal yields.

The main production concerns Pd and Pt catalysts, while the main processes using CHIMET catalysts are:

- 1 - Purification of terephthalic acid.
- 2 - Hydrogenation of dinitrotoluene.

- 3 - Hydrogenation of benzoic acid (SNTA process).
- 4 - Hydrogen peroxide production (ethyl-anthraquinone process).
- 5 - Synthesis of pharmaceutical intermediates.
- 6 - Optical fibers coating.

We are very close to our customers, their problems and their needs: production of tailor-made catalysts under secrecy agreements is also possible.

CHIMET Catalysts Department consists of three units.

- a) Research and Development.
- b) Production.
- c) Sales and Technical Assistance.

a) R & D.

Research is of prime importance to CHIMET. The laboratories of Catalyst Department include a lot of equipments for physical and catalytic tests:

- Small reactors for liquid-phase hydrogenation tests.
- Scanning electron microscope with microanalysis (Cambridge).
- Metal surface area apparatus (Micromeritics Chemi System).
- BET surface area apparatus (Carlo Erba Instruments).
- Nitrogen adsorption-desorption isotherms including micropores (Micromeritics ASAP 2000).
- Particle size distribution.
- Analytical equipment like AA, ICP-MS, XRF.
- ASTM abrasion resistance equipment.
- Pellet and bulk crushing strength apparatus.

Moreover, the Catalyst Department cooperates with qualified external laboratories and consultants for the use of other techniques and speed up the development of new catalysts.

b) Production

The most modern and automatic equipments are employed for more reproducible production at cheapest costs. They include: precipitation and

impregnation tanks, centrifuges, driers, calciners. Approved quality control procedures (ISO 9002) are applied throughout the whole production processes.

c) Technical assistance

Special attention is devoted by CHIMET to technical assistance. Qualified specialists are available to assist the customer in any problem coming from his catalytic process.

CHIMET CATALYST FOR PTA

The CHIMET catalyst D-3065 for purification of terephthalic acid (PTA) was developed a few years ago and begins now to be appreciated on the international market. It is presently used in two AMOCO-process plants with very satisfactory performances, as proved by further orders from customers. Extensive physical and catalytic characterization were made on this catalyst, in comparison with the main competitors. It results that the D-3065 catalyst has the following typical features: high catalytic activity, high resistance to deactivation (measured by proprietary CHIMET test), optimum Pd distribution in the carbon granules, high Pd dispersion, low attrition loss, low copper and sulphur contents. In spite of such good performances, research is continuously performed by CHIMET scientists for further improvement of this catalyst.

NOVEL CATALYSTS & FUNCTIONAL CHEMICALS SYSTEMS FOR THE POLYOLEFIN INDUSTRY

SALVATORE ALI

(Himont Italia - Via Rosellini, 19 - Milano, Italy)

ABSTRACT

Himont, a Montecatini company, is a world's leading producer and licensor of advanced technology polypropylene resins.

Currently, the Functional Chemicals (FCC) Division, which has been designed as the business unit in charge of manufacturing and selling these fine chemistry products supporting Himont worldwide role, supplies catalysts systems to Himont itself and Himont/Montecatini's licensees.

Approximately sixty percent of the world's existing polypropylene capacity and planned expansions are under licence from Himont. As a consequence, the FCC sphere of influence assured by the sale of catalysts covers a capacity of about 6000 kT of polypropylene resins, spread over 20 countries.

Obviously, the transformation of these resins into a finished products involves as a fall-out the work of a lot of compounders and end users.

It is therefore natural that, by the frequent and long lasting contact with all types of customers, Himont has acquired a large experience in the field of additives and other specialty chemicals, which are massively used by resin producers, compounders and end users to impart specific properties to their products. This has allowed to understand the customer's requirements for new products and/or improved technologies, and in line with the high-level scientific and technical tradition of Himont/Montecatini's Research and Development, to provide improved products with advanced technologies.

In addition to the core line of catalysts systems, Himont/Montecatini is now offering on the market lines of additive systems that satisfy the requirements coming from the customers: the first line of products comprises new chemicals and technologies to improve the fire reaction behaviour of plastics and reduce their hazard in case of fire; the second line offers a new technology to incorporate difficult-to-add additives to polyolefin polymers in any stage of their fabrication.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

Янош Гомбкете, SY-LAB, Австрия

Фирма SY-LAB Vertriebsges.m.b.H. (Австрия) представляет на рынке России и стран СНГ аналитическое оборудование компании Micromeritics Instruments Corporation (США) для исследования физико-химических характеристик твердых и порошковых материалов, используемых в научных исследованиях и производстве.

Основанная в 1962 Micromeritics (находится в г. Норкросс, штат Джорджия) в настоящее время является динамично развивающейся научно-производственной компанией. Ее организаторы Д-р Клайд Орт и Варрен Хендрикс, специалисты в области физической химии, создавали аппаратуру из стекла, для измерения площади поверхности. Анализы, проводимые на ней, требовали больших затрат времени, при этом воспроизводимость результатов на разных приборах была низкой.

В настоящее время высоконадежные приборы компании Micromeritics могут давать результаты как по одно- так и многоточечному анализу площади поверхности за минуты, вместо часов и дней. Сочетание компонентов, изготовленных по высокому классу точности, с развитыми специальными технологиями и современными стандартами определяет высокую воспроизводимость результатов.

Компания Micromeritics является пионером в разработке не только анализаторов площади поверхности, но и приборов для определения:

объема пор и распределения пор по размерам;
распределения частиц по размерам;
плотности материалов;
поверхностной и каталитической активности

Компания Micromeritics постоянно прилагает усилия по улучшению качества своей продукции, она использует последние достижения компьютерной технологии и программирования, включая автоматизированное проектирование и производство. Основная доля прецизионных механических узлов и деталей, электронных блоков, необходимых для сборки приборов, изготавливается на собственных производствах.

Согласно определению исполнительного вице-президента Дейла Хилера, Micromeritics - крупнейшая компания в мире, деятельность которой сосредоточена исключительно в области технологии частиц. Благодаря широкой сети представительств, дистрибьютеров и сервисных бюро в разных регионах мира, Micromeritics способна осуществлять продажу, применение и сервисную поддержку своего оборудования в любой части промышленно развитого мира. Компания, бизнес которой на 60% распространен за пределами США, недавно была удостоена Президентом США Знаком отличия "E" по экспорту.

Заказчиками оборудования компании Micromeritics являются наиболее развитые промышленные компании мира, чье поле деятельности включает: катализаторы и системы поддержки катализаторов, керамику, пигменты, косметику, геологические образцы, пластмассы и пр.

Аналитические приборы компании Micromeritics полностью перекрывают спектр исследований в указанных выше областях.

Для анализа размеров частиц предлагается быстродействующий анализатор SediGraph 5100, который работает на принципе седиментации частиц в суспензиях и использует поглощение ими рентгеновских лучей.. Этот прибор позволяет проводить полностью автоматизированный анализ размеров частиц в диапазоне 0,1-300 мк с высокой точностью, а также предоставляет полную информацию о ходе седиментационного анализа для каждого образца, в табличной и графической форме.

Для быстрого и точного определения истинной плотности порошков и пористых материалов служит автоматический гелиевый пикнометр AccuPyc1330, работа которого основана на заполнении открытых пор образца гелием и вычисления объемов газа в измерительной камере до помещения в нее образца и после, объем камер от 0,1 до 100 мм.

Для определения характеристик керамических изделий, материалов и сорбентов с мезо- и макропорами, с большим успехом применяются ртутные инъекционные порамеры AutoPore 9220 и PoreSizer 9320. Расчет диаметра пор производится автоматически, согласно закону Уошборна, где зависимость диаметра пор обратно пропорциональна равновесному давлению ртути, инжектируемой в капилляры и поры образца. Измерение диаметров пор производится в диапазоне 6-360 мк (область низкого давления ртути 0,03-3,5 атм) и в диапазоне 0,003-6 мк (область высокого давления ртути). В указанных приборах применяется режимы: сканирующий (для ускоренных измерений) и уравнивающий для исследования сложных поровых структур. Конструкция порометров позволяет исключить вредное воздействие паров ртути.

Для определения характеристик сорбентов, катализаторов и других материалов часто необходимо анализировать удельную поверхность и распределение мезо- и микропор по размерам. Точное и реальное отражение этих параметров является важным фактором для предсказания того как быстро растворяются пористые и порошковые материалы, сколько газа или пара могут сорбировать, как быстро может быть проведен каталитический процесс и т.д. Компания Vicromeritics предлагает для этой цели серию приборов ASAP.

Базовая модель ASAP 2000 является полностью автоматизированным мультиизмерительным центром для одно- и многоточечного анализа удельной поверхности, распределения пор по размерам. Основой для расчетов является полная изотерма адсорбции и десорбции, данные для построения которой выбираются пользователем. Применяются различные методы расчетов: площадь поверхности по BET и Langmuir, распределения размеров мезопор по ВЖН, распределение микропор по t-Plot, по Naelsy или

Harkins-Jura и др. Диапазон измерения пор по диаметру составляет $30 \text{ \AA} - 5000 \text{ \AA}$, диапазон измерения удельной поверхности от $0,0005 \text{ м}^2/\text{г}$.

Более производительная модель ASAP 2400, включая все возможности базовой модели, позволяет увеличить количество одновременно испытываемых образцов с одного до шести, а тренируемых с двух до шести, при этом добавлена возможность проводить расчет распределения микропор в диапазоне $3,5 \text{ \AA} - 30 \text{ \AA}$.

Модель ASAP 2000M работает при более высоком вакууме, до 10^{-5} мм рт.ст. и имеет прецизионный датчик давления, для измерений в области микропор.

Для определения дополнительных характеристик материалов по определению активных металлов и их распределению по поверхности, в частности платины, палладия, никеля и пр. применяется система ASAP 2000C, позволяющая проводить хемосорбционный анализ катализаторов как по методу статистического уравнивания, так и динамическому методу (в потоке газа).

Компания Micromeritics предлагает также, для оснащения заводских лабораторий по контролю качества продукции экспресс-анализаторы удельной поверхности Gemini 2360/2375, позволяющие до минимума снизить время анализа, для одного образца до 8 минут. Это достигается методом ноу-хау, когда скорость подачи газа-адсорбата коррелируется по отношению к скорости адсорбции газа образцом, так называемая балансная адсорбция.

В области оценки свойств активности катализаторов недавно предложен новый прибор TPD/TPR 2900, позволяющий определить количество активных центров образца и его хемосорбционную активность. Анализ проводится при реакциях окисления и восстановления в потоке различных газов, с заданием программируемых температурных режимов. Прибор TPD/TPR 2900 может работать совместно с масс-спектрометром, что позволяет увеличить разрешающую способность измерения выходных пиков.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	3
1. Э.Н.ЮРЧЕНКО, П.Е.КРАМЕРОВА, Н.Г.ЗУБРИЦКАЯ, Т.П.ГАЙДЕЙ. Катализаторы серии ГИПХ	4
2. В.Н.ПАРМОН. Russia's Catalyst Needs and Developments and Deployment of New Technologies.....	10
3. Т.М.ЮРЬЕВА. Катализатор синтеза метанола - проблемы приготовления и активации.....	18
4. Б.Н.КУЗНЕЦОВ. Новые каталитические методы в переработке твердого органического сырья.....	22
5. В.И.ЯКЕРСОН, Е.З.ГОЛОСМАН. Конструирование гетерогенных каталитических систем. Новые цементсодержащие катализаторы.....	31
6. Ю.И.СОЛОВЕЦКИЙ, В.В.ЛУНИН, П.В.РЯБЧЕНКО. Радиационно-термическая технология переработки дезактиви- рованных гетерогенных катализаторов.....	38
7. КРИВОРУЧКО, Ю.Ю. ТАНАШЕВ, В.Н. ПАРМОН. Новая малоотходная технология производства носителей и катализаторов с использованием электронно-лучевой активации кислородсодержащих твердых соединений.....	48
8. ИСМАГИЛОВ, Р.А. ШКРАБИНА, Г.Б. БАРАННИК, М.А. КЕРЖЕНЦЕВ. Новые катализаторы и процессы защиты окружающей среды.....	54
9. OLIVER LEGENDRE AND PHILIPPE JAEGER Influence of final calcination temperature and calcium addition on the properties of titana-based sulfur recovery catalysts.....	65
10.Б.П.ЗОЛОТОВСКИЙ, Р.А.БУЯНОВ, Г.А.БУХТИЯРОВА, В.В.ДЕМИН, А.М.ЦЫБУЛЕВСКИЙ Малоотходная технология алюмооксидных катализаторов выделения газовой серы.....	74
СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ	88
11. А.В.МАШКИНА, Ю.А.САВОСТИН, Н.В.КЛАДОВА Катализаторы для процесса получения метилмеркаптана.....	89
12.Ю.В.ТЮРКИН, Н.П.АНЦИФЕРОВА, П.П.НИКИТИН, Л.А.ЧЕСАЛОВ, И.И.АБРАМЕНКО Оксидные СВС-катализаторы для эмальгагратов.....	91

13. Ю. В. ТЮРКИН, Е. Н. ЛУЖКОВА, Ю. М. МОЛИН, Р. К. ЧУЖКО Блочные СВС-катализаторы для очистки вентвыбросов.....	93
14. M. MALENTACCHI, F. PINNA, M. SIGNORETTO, G. STRUKUL, A. BENEDETTI AND N. PERNICONE Palladium-ruthenium interactions in carbon-supported catalysts : a TRP-WAXS study.	95
15. В. Н. АНЦИФЕРОВ, А. М. МАКАРОВ, С. Е. ПОРОЗОВА, М. Ю. КАЛАШНИКОВА Катализаторы на высокопрочных носителях с открытой ячеистой структурой.....	96
16. Е. З. ГОЛОСМАН, В. И. ЯКЕРСОН Промышленные цементсодержащие катализаторы для технологических процессов и охраны окружающей среды.	98
17. В. Н. ПОСТНОВ, А. М. ПОСТНОВА, А. Г. НОВИКОВ, С. И. КОЛЬЦОВ Синтез методом молекулярного наслаивания ванадий-фосфорных катализаторов для получения малеинового ангидрида.	101
18. Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, В. М. ФРОЛОВ, Е. А. МУШИНА, Ю. А. ПОДОЛЬСКИЙ, Н. Х. ЮСУПОВ, М. С. ГАБУТДИНОВ А. З. ВАХБРЕЙТ, С. А. СОЛОДЯНКИН, Ч. Б. МЕДВЕДЕВА, В. Ф. ЧЕРЕВИН Бифункциональные катализаторы полимеризации этилена.....	104
19. Г. Г. ВОЛКОВА, Т. М. ЮРЬЕВА Разработка катализатора синтеза высших спиртов из синтез-газа.	106
20. Ю. В. АЖИКИНА, Д. О. ИВАНОВ, В. Н. РУДИН Разработка нетрадиционных технологий получения сернокислотного катализатора.	108
21. Т. О. ГАН Актуальные проблемы производства никелевых катализаторов для гидрирования жиров.	110
22. А. В. АРТЕМОВ Новые промышленные катализаторы процессов гидропероксидного окисления олефинов.	112
23. Е. А. ТАРАБАН, Б. П. ЗОЛОТОВСКИЙ, Л. В. ЕФРЕМОВА, Р. А. БУЯНОВ Технология приготовления алюмооксидных сорбентов.	114
24. С. И. ХОЗЯШЕВ, Н. М. ДАНЧЕНКО, О. В. ЧУМАКОВСКИЙ Установка для получения высокочистых ультрадисперсных порошков электроэрозионным методом.	116
25. В. В. КОРОЛЬКОВ, А. Н. ПАВЛЫЧЕВ, В. И. ТЕСЛЯ, А. С. КАЛУГИН Изучение возможности повышения жаростойкости сплава Fe-Cr-Al в блоке-носителе катализатора.	118

26. О.В.КУТОВАЯ, Т.Н.ДОЛГИХ, В.В.КУТОВОЙ Катализаторы окисления аммиака на основе сверхпроводящей керамики.....	119
27.О.В.КУТОВАЯ, В.В.КУТОВОЙ, Г.И.ГРИНЬ Сорбент для улавливания платины в производстве азотной кислоты..	122
28.А.Н.БУТЕНКО, А.И.РУСИНОВ, В.В.КУТОВОЙ Малосеребряный катализатор производства формальдегида.....	125
29.Ф.К.МУХИТОВА, С.В.КИЯШКО, М.Н.ДАВЫДОВА, А.Л.ЛАПИДУС Иммобилизованные ферментные системы-катализаторы синтеза Фишера-Тропша.	128
30.Н.А. КУПИНА, Л.А. ВОСТРИКОВА, К.Г. ИОНЕ, Г.П. СНЫТНИКОВА Новый фильтрационный материал для доочистки питьевой воды	130
31.М.А.ТРУШЕЧКИНА, М.Р.ФЛИД, В.Н.РОЗАНОВ, И.Л.КУРЛЯНДСКАЯ, И.Г.СОЛОМОНИК Новые катализаторы процессов окислительного хлорирования углеводородов C ₁ -C ₂	132
32.М.Р.ФЛИД, М.Ю.МАРКЕЛОВ, М.Н.ТРУШЕЧКИНА, Б.И.АЗБЕЛЬ, И.И.КУРЛЯНДСКАЯ, И.Г.СОЛОМОНИК Процессы дегидрохлорирования полихлорэтанов в присутствии новых катализаторов	135
33.N.PERNICONE Characterization and testing of water-gas shift catalysts	137
34.А.И.ЛУГОВСКОЙ, А.С.БЕЛЫЙ, С.А.ЛОГИНОВ, Ю.Н.БУБНОВ, В.К.ДУПЛЯКИН Новые катализаторы нефтепереработки и нефтехимии производства ..	138
35.Ф.В.КАЛИНИЧЕНКО, И.А.РЫЖАК Медьсодержащие цеолиты - эффективные катализаторы очистки газов от оксидов азота.....	141
36. Л.М.РОДИН, О.Л.ОВСИЕНКО, Ф.В.КАЛИНИЧЕНКО, И.А.РЫЖАК Некоторые закономерности формирования структуры Cu-Zn-Al катализатора синтеза метанола.....	143
37.С.Ф.ТИХОВ, В.А.САДЫКОВ, Л.А.ИСУПОВА, О.Н.КИМХАЙ Катализаторы для высокотемпературных процессов.....	145
38.О.В.МАКАРОВА, Т.М.ЮРЬЕВА, Т.А.КРИГЕР, Л.М.ПЛЯСОВА Проблемы активации медно-хромовых оксидных катализаторов.....	147
39. Л.П.ДАВЫДОВА, Т.М.ЮРЬЕВА, И.Ш.ИТЕНБЕРГ, Т.П.МИНЮКОВА, М.П.ДЕМЕШКИНА Медномагнийевый катализатор дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.....	149

40. А.Н.ПЕСТРЯКОВ, А.А.ДАВЫДОВ, М.И.РОЗНИНА Модифицирование серебряных катализаторов окисления метанола в формальдегид.	151
41. С.И.СПИВАК, Г.С.ЯБЛОНСКИЙ Кинетическая система контроля качества катализаторов	153
42. Т.В.ТУРКОВА, М.А.КИПНИС, А.Ю.ШАШКОВ Многофункциональные низкопроцентные палладиевые катализаторы корочкового типа для реакций гидрирования, окисления, восстановления оксидов азота.	155
43. В.В.КИСЕЛЕВ, П.А.ЧЕРНАВСКИЙ, В.В.ЛУНИН Вибрационный магнитомер для исследования гетерогенных катализаторов	158
44. А.М.КАЗБАН, Г.Ф.ФАЙЗОВ, З.У.СОХИБОВ, Х.С.САОМОВ Переработка отработанных алюмоплатиновых и алюмоплатинорениевых катализаторов.	160
45. В.Ш.БАХТАДЗЕ, Ц.Г.ДЖАОШВИЛИ, Н.А.МИКЕНАДЗЕ, Н.Д.ХАРАБАДЗЕ Катализаторы на алюмокальциевом носителе для очистки газов.....	161
46. М.А.КИПНИС, А.Ю.КАЛИНЕВИЧ, В.Ф.ДОВГАНЮК, Л.Г.ДАНИЛОВА, М.А.ПОРУБЛЕВ, Ю.Н.ЗЕЛЕНЦОВ Отечественные катализаторы для процессов получения водорода, аммиака, синтез-газа.	163
47. В.С.СТОПСКИЙ, И.А.ФРИДМАН, А.Д.ШЕЙНКМАН Применение анализатора "Магний 704" для контроля магнитных свойств дисперсных никелевых катализаторов.....	166
48. В.С.СТОПСКИЙ, И.А.ФРИДМАН, А.М.ПОДКЛАДЕНКО, Е.В.НАСЛЕДОВА Электромагнитные методы исследования и контроля активности, дисперсного состава и концентрации никелевых катализаторов гидрирования.	168
49. В.В.ЛУНИН, А.Ю.ЛОГИНОВ, М.В.ПОПИК, А.А.ИВАНОВ Формирование активной поверхности катализаторов нейтрализации газовых выбросов автотранспорта.....	170
50. В.В.ЛУНИН, Н.Н.КУЗНЕЦОВА, С.Л.ЮДИНА Новый способ получения титан-содержащих катализаторов.	172
51. Т.Х.ШОХИРЕВА, Т.М.ЮРЬЕВА, М.П.ДЕМЕШКИНА, Л.Н.ШКУРАТОВА, Н.Г.СКОМОРОХОВА Новый способ получения оксидного катализатора окисления метанола в формальдегид.	173

52. В. В. МАЛАХОВ, Н. А. ВЛАСОВ, Н. Н. БОЛДЫРЕВА, Л. С. ДОВЛИТОВА Дифференцирующее растворение - новый безэтанольный инструментальный метод фазового анализа гетерогенных катализаторов.....	175
53. В. П. ДОРЕНИН, Т. П. СОРОКИНА, В. П. КОНОВАЛОВА, В. И. ГОРДЕНКО Современные катализаторы крекинга нефтяного сырья	177
СЕКЦИЯ 2. ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗА	
54. А. Н. ЛОГИНОВА, М. А. ШАРИХИНА, Н. Н. ТОМИНА, А. В. БАРЛАМОВ, С. А. МИРЗОЛЯНЦ Интенсификация процесса гидроочистки масел и рафинатов с применением новых катализаторов	180
55. В. Л. АЙЗЕНБЕРГ, С. А. СЕДИНА, С. А. СЫРЧИН, Л. Н. ШИНКАРЕНКО, А. Е. МЫСАК Энзиматический катализ жиросодержащих веществ с помощью экзолипазы микробного происхождения.....	184
56. И. В. КОЖЕВНИКОВ, М. Н. ТИМОФЕЕВА, А. П. КРЫСИН Катализатор и промышленные процессы производства п-замещенных фенолов	186
57. В. М. ЗАРУБИН, Н. Б. ГУБА, И. И. БАРАБАШ Активация и оптимизация каталитического процесса конверсии аммиака в технологиях связанного азота	188
58. М. К. СТАРЧЕВСКИЙ, Ю. А. ПАЗДЕРСКИЙ, И. И. МОИСЕЕВ Cu- и Pd-содержащие контакты в катализе реакций дегидрирования и окислительного дегидрирования алифатических спиртов	192
59. Г. И. ЖУКОВ, Ю. М. КУЛАЕВ, И. М. ПОГРЕБНЯКОВ Использование катализатора для нейтрализации отработавших газов дизелей на подземном самоходном оборудовании	195
60. В. В. БАК., П. М. ЩЕРБАКОВ, С. А. ЕГОРОВ, М. Н. ЯКУБОВИЧ Результаты опытных испытаний процесса получения синтетических моторных топлив из природного газа	197
61. N. J. LOVINK World growth of energy consumption and the increasing needs for catalytic conversion and hydrotreatments of petroleum fractions	199
62. Е. А. ЕСИПКО, В. А. БОЛДИНОВ, В. Ф. БЛОХИНОВ, Н. Н. ПРОШИН, В. П. ПРОКОФЬЕВ, А. А. КАМЕНСКИЙ Гидрирование масляных рафинатов на цеолитсодержащих катализаторах.....	200
63. В. С. СТОПСКИЙ, И. А. ФРИДМАН, А. Д. ШЕЙНКМАН Магнитная технология отделения дисперсных никелевых катализаторов от реакционных сред	203

64. Е.М.АЛЬКАЕВА, Т.В.АНДРУШКЕВИЧ, Г.А.ЗЕНКОВЕЦ, М.Г.МАКАРЕНКО Способ получения никотиновой кислоты.....	205
65. В.В.ЛУНИН, А.В.ЗОСИМОВ, Ю.М.МАКСИМОВ, Н.Н.СЫЧЕВ, Л.Н.СВИРИДОВА Новый метод глубокой сероочистки моторных топлив	207
66. О.П.КЛЕНОВ, А.С.НОСКОВ, И.А.ЗОЛОТАРСКИЙ, Л.Л.ГОГИН, Ю.Ш.МАТРОС Нестационарный каталитический метод производства тепла из метано-воздушных выбросов угольных шахт.....	208
СЕКЦИЯ 3. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ПРОГРАММЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ РОССИИ И ЗАПАДНЫХ ФИРМ	210
67. В.И.БАШИН, А.В.КАЧКИН АО "Катализатор" открыто для сотрудничества.....	211
68. Ю.С.КРЕКНИН Спектрометр рентгеновский сканирующий кристалл-дифракционный портативный "Спектроскан".....	213
69. М. CERBONI CHIMET - a new catalyst manufacturer.....	215
70. SALVATORE ALI Novel Catalysts & Functional Chemicals systems for the Polyolefin Industry.	218
71. Я. ГОМБКЕТЕ Приборы для исследования структуры катализаторов	220

II Международная выставка-семинар "Катализ 94"

**Актуальные проблемы производства катализаторов
и промышленного катализа**

Составители: Т.В.Замулина
Е.Л.Мяхайленко

Обложка: Э.Э.Разгулиной

Подписано к печати 22.08.1994 Формат 60 × 84/16 Гарнитура Таймс
Усл.печ. л. 7 Заказ № 10 5/2 Тираж 250

Ротапринт Института катализа СО РАН. Новосибирск 90, 1994.