



ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»

Россия, 117218, Москва,
ул. Новочеремушкинская, 21-1-191
Тел./факс: (495) 718-81-96
E-mail: astanovsky@fastmail.ru
femoscow@mail.ru; www.fe1.ru

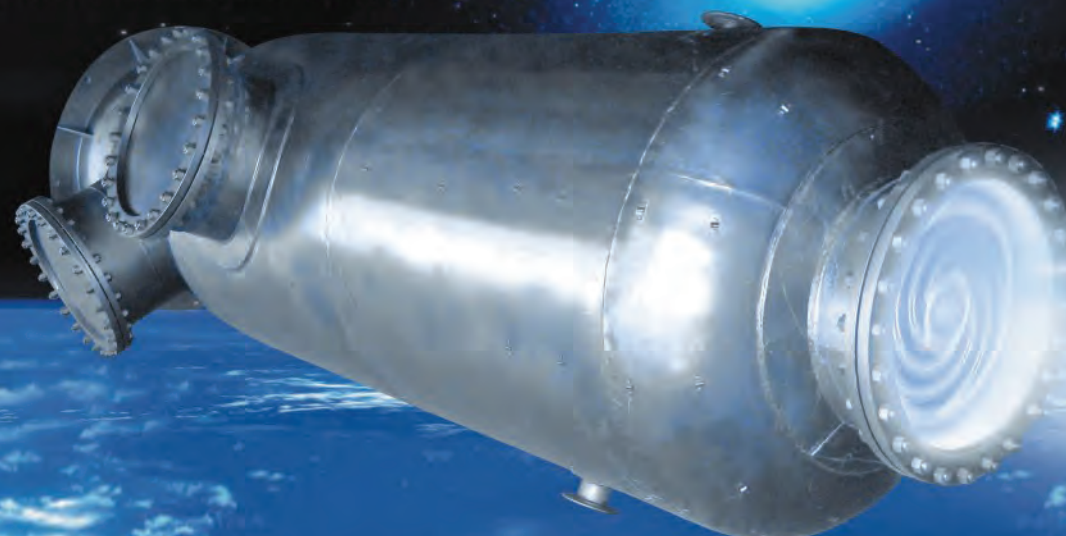
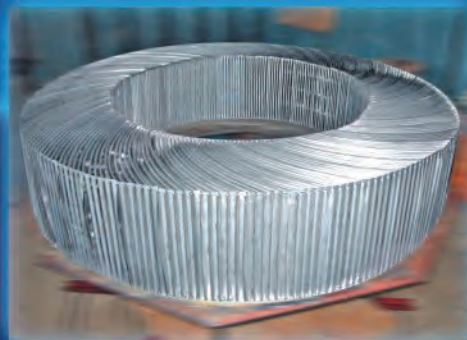
**ТЕХНОЛОГИИ ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» —
ЭТО ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ, НАДЕЖНОСТЬ,
БЕЗОПАСНОСТЬ И ЗАЩИТА
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

- Теплообменные аппараты радиально-спирального типа
- Испарители, конденсаторы, аппараты воздушного охлаждения
- Рекуператоры тепла отходящих дымовых газов
- Каталитические реакторы
- Массообменные аппараты
- Установки очистки газовых выбросов
- Беспламенные горелки
- Нефтегазоводоразделители с косвенным подогревом

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ
УСТАНОВКИ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОБОРУДОВАНИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

- Компактные установки по производству синтез-газа, в том числе малой производительности
- Установки по производству водорода
- Установки по производству аммиака и продуктов его переработки
- Установки по производству метанола, в том числе с использованием пластового давления скважины
- Установки по производству синтетических жидких углеводородов (в том числе, высококачественных моторных топлив) из природного или попутного нефтяного газа



Индекс 80677

Катализ в промышленности (Catalysis & Industry), 2013, № 1

ISSN 1816-0387



КАТАЛИЗ

В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

1/2013



Catalysis for Renewable Sources: fuel, energy, chemicals

Lund, Sweden,
July 22–28, 2013



We are pleased to announce
the Second International Conference
CATALYSIS FOR RENEWABLE SOURCES:
FUEL, ENERGY, CHEMICALS
to be held on July 22–28, 2013, in Lund, Sweden

INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMITTEE:

Valentin N. Parmon, Chairman, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Dmitry Yu. Murzin, Vice-Chairman, Åbo Akademi University, Turku, Finland

Donato A.G. Aranda, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

Anthony Bridgwater, Aston University, UK

Jamal Chaouki, Polytechnique Montréal, Canada

Buxing Han, Institute of Chemistry CAS, Beijing, China

Erik Heeres, University of Groningen, The Netherlands

Jyri-Pekka Mikkola, Umeå University, Sweden

Alexander S. Noskov, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Martyn Poliakoff, The University of Nottingham, UK

Parasuraman Selvam, Indian Institute of Technology, India

Sergei Varfolomeev, Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Russia

Victor Zaichenko, Joint Institute of High Temperatures RAS, Moscow, Russia

Vadim Yakovlev, Chairman of the Organizing Committee, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia



Scientific trends of the conference are:

- Catalytic processes for valuable production from biomass
- Catalyst application for clean syn-gas and clean hydrogen production, power and CHP via biomass gasification
- Catalysis in combustion and co-combustion of renewable sources
- Catalytic interesterification and hydrocracking of lipids to biofuel
- Catalytic approach to production of biofuels via biomass pyrolysis
- Biocatalysis: Fermentation and enzymatic processes for biofuels production

Scientific program will comprise plenary invited lectures, key-note presentations, oral presentations and posters. The conference proceedings will be published after the event at the Journal «Catalysis for Sustainable Energy».

The Organizing Committee plans to offer the participants the visits to the power plants, as well as the objects on production and obtaining of the biological materials, the products of fine and organic synthesis from renewable raw materials during the conference and post-conference period.



Web: <http://conf.nsc.ru/CRS-2>
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
zam@catalysis.ru; suvorova@catalysis.ru

ПРАВИТЕЛЬСТВОМ РОССИИ 2013 год объявлен ГОДОМ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КУЛЬТУРЫ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В связи с этим издательство Калвис предлагает своим читателям
новую книгу **В.Д. Кальнера и В.А. Полозова**
“Экологический императив выживания”



В.Д. Кальнер, В.А. Полозов.
Экологический императив выживания. Кн. 1.

М.: Калвис, 2012. 324 с. (Сер. XXI век сквозь призму экологии)

Настоящее издание — первая книга в задуманной серии “XXI век сквозь призму экологии” по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируется история возникновения термина “экология” и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумался о качестве жизни своей, современников и ближайших потомков.

КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ



CATALYSIS IN INDUSTRY

1/2013

Учредитель-издатель ЗАО «Калвис»

Соиздатели ИК СО РАН, ОАО «ГИАП», ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Редакционный совет

Председатель В.Д. Кальнер

Главный редактор В.Н. Пармон

Представители соиздателей В.С. Быстрова, В.Ф. Довганюк, А.В. Дульнев, С.А. Маковоз

Шеф-редактор Н.П. Беляева

Региональный представитель А.А. Ламберов

Редакционная коллегия

В.Е. Агабеков (Беларусь), А.В. Артемов, Р.А. Буянов, С.Д. Варфоломеев (зам. гл. редактора), С.С. Галибеев, Е.З. Голосман, А.И. Горбунов, Л.Г. Данилова, Л.М. Кустов, А.Л. Лapidус, В.В. Лунин, Д.Ю. Мурзин (Финляндия), Б.К. Нефедов (зам. гл. редактора), А.С. Носков (зам. гл. редактора), Л. Петров (Болгария), С.К. Раковски (Болгария), С.П. Сергеев, Э.М. Сульман (зам. гл. редактора), В.Ф. Третьяков, Р.В. Чеснокова (зам. гл. редактора), С.П. Черных (зам. гл. редактора), В.И. Чернышев, Б.Б. Чесноков (зам. гл. редактора)

Технические редакторы Н.П. Богатова

Выпускающий редактор А.С. Самарина

Дизайн и верстка Е.А. Лёгкая

На обложке

Изображение Na-NK-MM-TON на мезопористом материале, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Иллюстрация к статье Д.Ю.Мурзина с соавторами на стр. 11.

Вопросы подписки и рекламы: Тел.: (495) 913-80-94. E-mail: ctls@kalvis.ru

Адрес редакции: 119034, г. Москва, ул. Пречистенка, д. 37, стр. 2, ЗАО «Калвис», редакция «Катализ в промышленности». Тел./факс: (495) 913-80-94. E-mail: ctls@kalvis.ru; info@kalvis.ru. Адрес в Интернете: <http://www.kalvis.ru>

Журнал издаётся с 2001 г. Выходит 6 раз в год.

Журнал включен в Перечень ВАК периодических научно-технических изданий, рекомендуемых для публикации материалов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук; реферируется в РЖХ; включен в систему РИНЦ; переводится на английский язык и распространяется за рубежом. Перепечатка материалов журнала допускается только с письменного разрешения редакции.

Сдано в набор 15.12.2012. Подписано в печать 15.01.2013. Формат 60×88 1/8. Печ. листов 10. Уч.-изд. л. 9,7
Отпечатано в типографии ИД ООО «Роликс»

© ЗАО «Калвис», 2001 г.

© «Катализ в промышленности/Catalysis in industry», ЗАО «Калвис», 2001 г.

© «Катализ в промышленности», ЗАО «Калвис», 2013 г.

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

Каталитическая технология очистки олефинов от ацетиленов, NO_x и кислорода 7

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

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

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

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

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

CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Blankenship S., Rajesh R., Sun M., Urbancic M., Zoldak R.

Catalyst technology for the removal of acetylenes, NO_x and oxygen from olefin streams 7

Efficient extraction of valuable hydrocarbons from waste gas flows FCC largely depends on the concept, used under selective hydrogenation. The company «Clariant» offers for this purpose two types of catalysts. Sulfided nickel catalyst used on an industrial scale, it is recommended under normal CO levels. For streams containing high concentrations (a few percent) of CO , with small amounts of sulfur or lack developed catalyst precious metal. The off-gases («off»-gases) from catalytic cracking (Fluid Catalytic Cracking – FCC) and deep catalytic cracking units are typically used as fuel, despite the fact that some compounds they contain, such as hydrogen, ethylene, and propylene, have greater value. Until relatively recently, the cost of removal from flue gas using conventional treatment technologies from admixtures of acetylene, methylacetylene and diolefins exceeded commercialized because of the problem of poisoning catalyst impurities present sulfur and heavy metals. This paper discusses the latest developments in technology selective hydrogenation on both new and existing catalysts, which in recent years have allowed to solve these problems and greatly improve the extraction of valuable components.

Keywords: off-gas FCC, cleaning olefin sulfided nickel catalyst, a catalyst based on precious metals.

Kumar N., Mäki-Arvela P., Musakka N., Kubicka D., Kangas M., Tiitta M., Österholm H., Leino A.-R., Kordas K., Heikkilä T., Salmi T., Murzin D.Yu.

On the way to improve cetane number in diesel fuels: ring opening of decalin over Ir-modified embedded mesoporous materials 11

Embedded materials prepared from MCM-41 together with BE or TON were synthesized, characterized and tested in the ring opening of decalin in a temperature range of 523–623 K. The characterization results revealed that both microporous and mesoporous phases were present in the catalyst. Ir-modification did not change the phase purity, affecting, however, the acidity due to metal-support interactions. The parameters studied in ring opening of decalin were support structure, presence of Ir and temperature. The detailed analysis of 2D/3D isomers and ring opening products showed that the main ring opening products contained ethyl side chain. The Ir-modified embedded mesoporous catalysts were active and relatively selective in the ring opening of decalin, giving

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

Ключевые слова: встроенные мезопористые материалы, H-NK-MM-BEA, H-NK-MM-TON, Ir-модифицированный мезопористые материалы, кольцо открытия декалине.

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

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

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

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

35 % selectivity to the ring opening products at 98 % conversion at 573 K and 6 MPa.

Keywords: embedded mesoporous materials, H-NK-MM-BEA, H-NK-MM-TON, Ir-modified mesoporous materials, ring opening of decalin.

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

Catalysts based on ZSM-23 zeolite in the process of oil feedstock iso-dewaxing26

The goal is to develop effective catalysts for iso-dewaxing process to reduce the pour point of oils and diesel fuels. Granular catalysts Pt/(ZSM-23- γ -Al₂O₃) with different contents of platinum and zeolite are synthesized. Physico-chemical properties of the catalysts are studied by XRD, TPD of ammonia, low-temperature nitrogen adsorption-desorption. Influence of catalysts composition and process conditions (1,0–3,0 MPa, 220–400 °C) on the performance iso-dewaxing of 280 °C-KK oil fraction, which is isolated from the products of hydrocracking of vacuum gas oil, was studied in a laboratory setting with a flow reactor. The highest yield, with the same values of fluidity temperature of products was obtained on the catalyst containing 0,30 wt.% platinum on support containing 20 wt.% zeolite ZSM-23 and 80 wt.% γ -Al₂O₃. Analysis of key performance indicators of iso-dewaxing catalysts based on zeolite ZSM-23 and dewaxing catalysts based on zeolite ZSM-5 showed that the catalysts based on ZSM-23 provide for the reception of dewaxed products with higher yield than laboratory and industrial catalysts based on ZSM-5.

Keywords: iso-dewaxing, catalytic dewaxing, ZSM-23, ZSM-5, the base stocks.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

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

Каталитическое окисление природного газа с применением беспламенных горелок новой конструкции34

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

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Astanovsky D.L., Astanovsky L.Z., Kustov P.V.

Catalytic oxidation of natural gas using a new design flameless burners34

Various aspects of the traditionally used torches for oxidation of gaseous hydrocarbons, heat exchangers used for heat recovery were considered. There is a description of the method, developed by «FAST ENGINEERING» company for efficient combustion with deep heat recovery of flue gases and maintenance of the desired adiabatic combustion temperature using flameless burners and heat exchangers of a new design. The tests were carried out on the burner experimental stand: dependency drag the granular layer and the content of unburned hydrocarbons, CO and NO_x in the flue gas flow rate of the fuel-air mixture and the adiabatic combustion temperature were determined. This method of burning fuel can provide the required temperature of the products combustion to the con-

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

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

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

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

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

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

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

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

Исследование процесса формирования титансодержащего цеолита51

С целью разработки эффективного гетерогенного катализатора жидкофазного эпоксицирования олефинов пероксидом водоро-

сумер thermal energy and reduce the fuel consumption by 5–20 %. Burning of a fuel at the adiabatic combustion temperature is not higher than 1200 °C, virtually eliminating the content of CO and NO_x in the flue gas. Designed flameless burner and heat exchangers of a new generation, as well as efficient combustion technology can be used for steam and hot water boilers, gas turbines, catalytic reactors for production of synthesis gas from natural gas for processing into hydrogen, ammonia, methanol, synthetic liquid hydrocarbons and etc.

Keywords: oxidation of gaseous hydrocarbons, catalytic reactor flameless burner, the adiabatic combustion temperature, heat exchanger radial spiral type heat recovery, energy conservation, and environmental protection.

DOMESTIC CATALYSTS

Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayusheyev A.B., Besson M., Parmon V.N.

Catalysts based on carbon material «Sibunit» for the deep oxidation of organic toxicants in water solutions. Aerobic oxidation of phenol in the presence of oxidized carbon and Ru/C catalysts.....40

The authors conducted a systematic study of carbon material series «Sibunit» (S4) prospective for the processes of oxidative treatment of industrial waste. The effect of the conditions of oxidative treatment of «Sibunit» (S4) on the chemical composition of its surface and catalytic properties in the deep oxidation of organic toxicants in aqueous solutions was investigated. The influence of the chemical composition of the surface of oxidized under different conditions of the carbon material S4 on its catalytic properties in the liquid-phase aerobic oxidation of phenol, and the catalytic properties of ruthenium catalysts (3 wt.% Ru), prepared on samples of oxidized carbon support S4. Active carbon samples in the oxidation of phenol was detected and it increases with the number of carbonyl and phenolic groups on the carbon surface and decreases with the number of carboxyl and lactone groups. However, the activity of carbon samples noticeably inferior Ru-containing catalysts. The optimal method of pretreatment carbon support to produce the most stable and active Ru/Sibunit catalyst for liquid-phase oxidation of oxygen compounds of the class of phenols is chosen.

Keywords: carbon materials, Sibunit, aerobic oxidation, oxygen-containing groups.

Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Ovcharova A.V.

Researching of the process of a titanium-containing zeolite forming.....51

The aim is to develop an efficient heterogeneous catalyst for liquid-phase epoxidation of olefins by hydrogen peroxide, for this a study

да проведено исследование способов формирования титаносодержащего цеолита, основанных на гранулировании и нанесении активного компонента на твердые носители. Предпочтительным оказался метод экструзионного гранулирования титаносодержащего цеолита со связующим. В качестве связующего компонента опробованы как органические, так и неорганические соединения, обладающие вяжущими свойствами (алюмосиликаты, оксиды алюминия, кремния и другие природные и синтетические материалы). Качество гранулированных катализаторов оценивали по механической прочности и каталитической активности – выходу оксида пропилена и эпихлоргидрина в процессе эпексидирования соответствующих олефинов. Оптимальное сочетание механической прочности (54–68 кгс/см²) и каталитической активности (высокие выходы продуктов) получено на гранулированном титаносодержащем цеолитном катализаторе, приготовленном при использовании в качестве связующего 5,6-оксинитрата алюминия в количестве 10–15 % (в пересчете на Al₂O₃). Данные РФА и инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о сохранении структуры титаносодержащего цеолита в процессе его формирования предложенным в работе способом.

Ключевые слова: формирование, титаносодержащий цеолит, эпексидирование, оксид пропилена, эпихлоргидрин.

БИОКАТАЛИЗ

Ванг Ю., Ванг Х., Джин Дж.

Fe-гуминовые кислоты в качестве катализатора для сжижения угля 60

Исследована возможность повышения активности катализаторов на основе железа путем уменьшения размера частиц, увеличивая дисперсность катализатора. Хелатное соединение железа с гуминовой кислотой (НА), макромолекулы которого имеют радиус в диапазоне 6–50 нм, является действительно высокодисперсным. Fe²⁺ или Fe³⁺ тонко диспергированы в матрицу НА путем ионного обмена с –COOH группами или хелата с карбонильной группой в макромолекулах НА. Частицы железа до и после хелатирования с гуминовой кислотой охарактеризованы методами РФА и ИК-фурье-спектроскопии. Установлено, что в НА-Fe присутствуют α-FeOOH, ферригидрит и аморфное железо. Лабораторные испытания показали, что катализатор НА-Fe проявляет высокую каталитическую активность в сжижении углей, конверсия угля и выход бензина существенно улучшены.

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

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

Иммобилизованные грибные биокатализаторы для получения комплекса целлюлаз, гидролизующего возобновляемое растительное сырье 68

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

of molding processes of titanium zeolite is conducted. Methods are based on granulation and application of the active ingredient to a solid supports. The extrusion granulation of titanium zeolite with binder was preferred. Organic and inorganic compounds, astringent (silica-alumina, aluminum, silicon, and other natural and synthetic materials) have been tested as a binder. Quality of the granular catalysts was evaluated by mechanical strength and catalytic activity – yield of propylene oxide and epichlorohydrin in the epoxidation of corresponding olefins. Optimal combination of mechanical strength (54–68 kg/cm²) and catalytic activity (high yield) was obtained on a titanium zeolite catalyst, prepared prepared c 5,6 oxy-aluminum nitrate of 10–15 % (based on Al₂O₃) as a binder. These XRD and infrared spectroscopy reflect continuing titanium zeolite structure during its formation in the proposed method.

Keywords: mold, titanium-containing zeolite, epoxidation, propylene oxide, epichlorohydrin.

BIOCATALYSIS

Wang Q., Wang H., Jin J.

Humic acid-Fe as catalyst for coal liquefaction 60

Research to increase the activity of iron based catalysts focuses on decreasing the particle size, increasing catalyst dispersion. The chelate compound of iron with humic acid (HA), which macromolecules radii can range from 6 to 50 nm, is truly in a highly dispersed state. Fe²⁺ or Fe³⁺ were dispersed finely into the HA matrix through the ion exchange with –COOH groups or chelate with carbonyl group in humic acid macromolecules. X-ray diffraction (XRD) and FT-IR spectrophotometer were used to characterize iron species before or after chelating with humic acid. The results indicate that there exist α-FeOOH, ferrihydrite and amorphous iron in HA-Fe. Most of the work has been conducted on a laboratory scale, and the results show that HA-Fe catalyst was approved for its excellent catalytic activity in coal liquefaction, and the conversion and oil yield of coal have been greatly improved.

Keywords: humic acid, humic acid-Fe catalyst, catalysis, coal liquefaction.

Efremenko E.N., Stepanov N.A., Gudkov D.A., Senko O.V., Lozinski V.I., Varfolomeev S.D.

Immobilized fungal biocatalysts to process a cellulose complex, which hydrolysed a renewable vegetal feed 68

There is discussion of the characteristics of directional formation of samples of heterogeneous biocatalysts based on immobilized cells in different micromycetes, which are characterized by high cellulases productivity having different substrate specificity (endoglucanase,

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

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

exoglucanase and beta-glucosidase). Samples of immobilized cells, characterized by maximum productivity on enzymes cellulase complex, selected on the basis of the study of catalytic and operational characteristics designed biocatalysts. Biocatalyst, developed on the basis of spores *Aspergillus terreus*, immobilized in cryogel of polyvinyl alcohol, is the best. First time we show that the developed biocatalyst steadily maintains a high level of productivity for the full range of cellulases using different substrates, inducers biosynthetic enzymes: birch and oak sawdust, rice and wheat straw. It is possible to effectively use the cellulase complex in saccharification of cellulose of various agricultural residues and conversion of sugars produced in organic solvents (ethanol, butanol), which are promising types of alternative fuel. Concentrations of organic solvents in the media with immobilized cells produce a substantial higher than the concentration of free cells of the same microorganisms.

Keywords: biocatalyst, cellulase, immobilized cells, filamentous fungi, bioethanol, biobutanol.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

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

INFORMATION

V International Industrial and Economic Forum «Strategy of association: Decision of topical problems of oil and gas and petrochemical complex at the present stage» (29–30 October 2012)77

ХРОНИКА

Евгений Зиновьевич Голосман (юбилей 75 лет)79

CHRONICLE

75th anniversary of the E.Z. Golosman79

УДК 547.313 : 66.074

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ОЛЕФИНОВ ОТ АЦЕТИЛЕНОВ, NO_x И КИСЛОРОДА

© 2013 г. **Steven Blankenship,
Raj Rajesh, Mingyong Sun,
Michael Urbancic,
Richard Zoldak**

«Clariant» Group

Назначение процесса

Основной задачей процесса является извлечение из потоков отходящих газов ценных олефинов для последующей продажи или использования для получения других продуктов. Эти потоки содержат загрязняющие примеси, такие как тяжелые металлы и сера, которые не должны попадать на следующее по ходу оборудование или присутствовать в конечном продукте. Следовательно, при обработке отходящих газов необходимо удалить загрязняющие их примеси. В «офф»-газах также присутствуют такие углеводороды, как метилацетилен, пропadiен, бутadiен, которые могут полимеризоваться в следующих по ходу реакторах, а также загрязнять олефиновые продукты. Желательно по возможности полно провести селективное гидрирование этих соединений.

Общее представление о процессе

Как показано на рис. 1 и 2, различные потоки с установки ККФ разделяются далее по ходу, тогда как «офф»-газ направляется для отдельной очистки в аппарат селективного гидрирования с последующим извлечением из него олефинов и водорода.

Катализатор, используемый для удаления ацетилена и частичного удаления метилацетилена, пропadiена и бутadiена, представляет собой суль-

фидированный специальным образом никелевый катализатор производства компании «Clariant», длительное время применявшийся в ранее используемых системах фронтальной очистки этилена, который может конвертировать также NO_x и O₂. Более того, благодаря высокой устойчивости катализатора к ядам, он способен удалять арсин (AsH₃) из газовых потоков без значительной потери активности.

После очистки газ направляется для разделения на этилен, пропилен, сжиженный нефтяной газ и другие продукты. Сульфидированный никелевый катализатор может также удалять ацетилен до регламентированного уровня, поэтому никаких дополнительных катализаторов для последующих потоков обычно не требуется.

Сульфидированный никелевый катализатор

Компания «Clariant» имеет серию сульфидированных никелевых катализаторов для обработки потоков «офф»-газа ККФ. Начиная с 1950-х гг. эти катализаторы использовались в селективном C2-гидрировании фронтальных потоков для конверсии ацетилена, метилацетилена, пропadiена и бутadiена. Сейчас сульфидированные никелевые катализаторы используются в тех же процессах, но с потоками другого типа.

Эти катализаторы способны конвертировать кислород и NO_x для того, чтобы уменьшить возможное образование некоторых опасных нестабильных химических соединений в холодном блоке. Диены селективно конвертируются в соответствующие олефины, которые затем могут быть выделены при фракционировании. Поскольку эти катализаторы являются сульфидированными и восстанавлива-

Steven Blankenship – Scientist – Research. Tel.: +1502-634-74-73.
E-mail: Steven.Blankenship@clariant.com

Raj Rajesh – R&D Engineer. Tel.: +1502-634-74-73

Mingyoung Sun – R&D Group Leader for selective hydrogenation.
Tel.: +1502-634-73-60. E-mail: Mingyoung.Sun@clariant.com

Michael Urbancic – R&D Manager for petrochemical catalysts.
Tel.: +1502-634-72-74. E-mail: Michael.Urbancic@clariant.com

Richard Zoldak – Senior Technical Service Engineer. Tel.: +1502-634-72-74.
E-mail: Richard.Zoldak@clariant.com

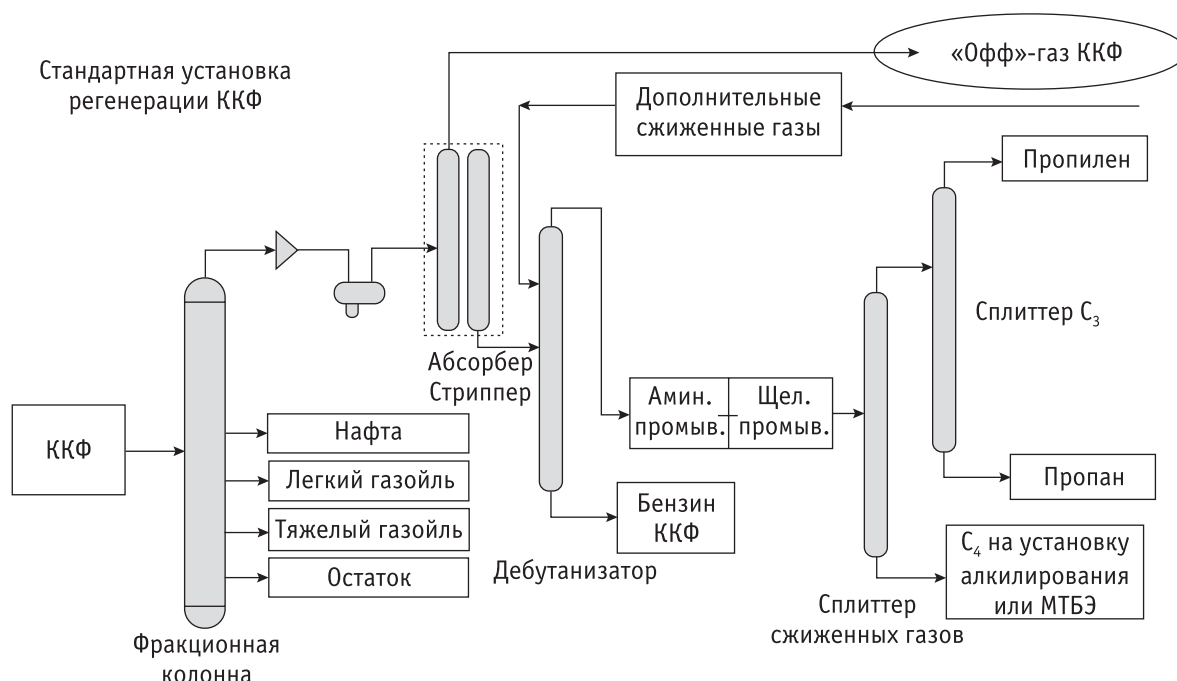


Рис. 1. Типичная схема извлечения продуктов на установке ККФ, показывающая источник образования «офф»-газов

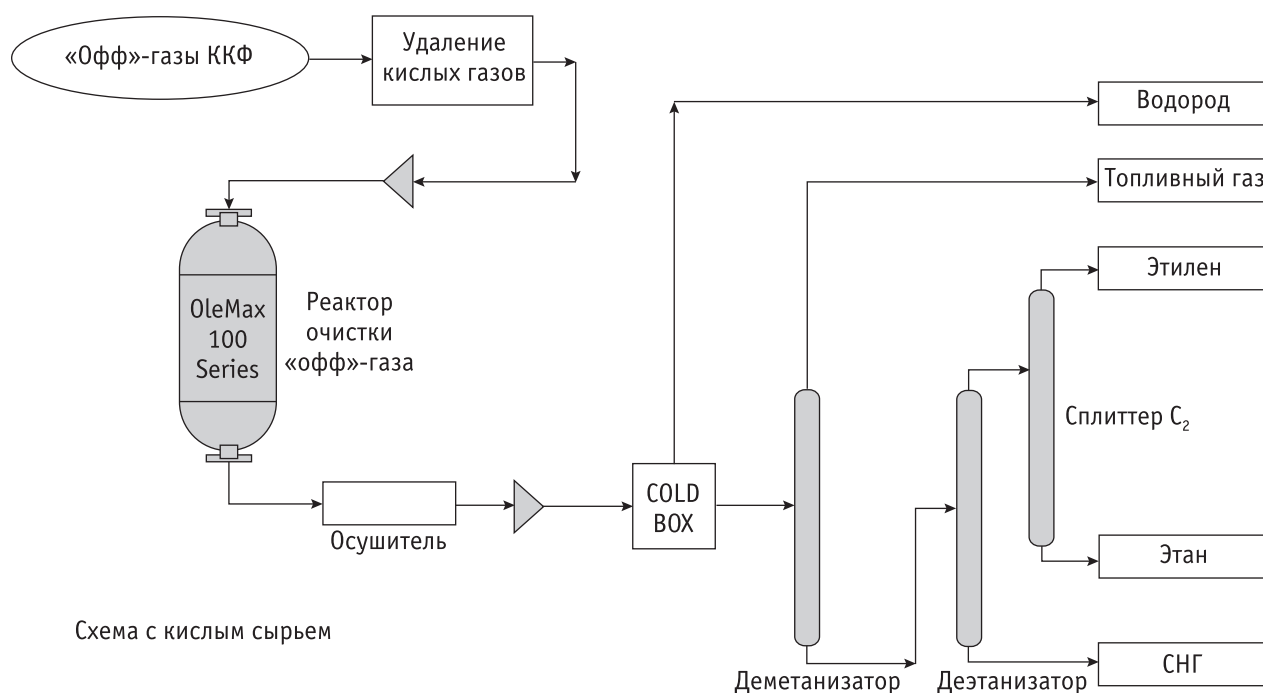


Рис. 2. Блок-схема процесса с усовершенствованным извлечением олефинов и водорода

ются перед началом эксплуатации, присутствие серы в допустимых пределах не влияет на их работу, и, более того, некоторое количество серы требуется для обеспечения их селективности. Кроме того, благодаря уникальным свойствам, эти катализа-

торы способны адсорбировать тяжелые металлы и арсин, сохраняя селективность в гидрировании диенов.

В табл. 1 приведен состав двух видов сырья, используемого для испытания катализаторов, раз-

Таблица 1
Состав сырья для испытания
сульфидированных катализаторов

Компонент	Сырье типа А	Сырье типа В
СО, об.ррт	10000	5300
Этилен, мол.%	30	30
Пропилен, мол.%	5	5
Ацетилен, об.ррт	174	1000
Метилацетилен, об.ррт	115	350
Пропадиен, об.ррт	100	250
1,3-бутадиен, об.ррт	1500	8500

Таблица 2
Сравнительные результаты испытаний
двух типов никелевых сульфидированных
катализаторов на сырье типа А

Показатель	Катализатор А (OleMax 101) (среднее содержание Ni)		Катализатор В (OleMax 104) (высокое содержание Ni)	
Давление, МПа	0,97		0,97	
Вход: Н ₂ , мол.%	8		8	
Вход: Н ₂ С, ррт	25		25	
Средняя температура слоя, °С	202	215	203	214
Выход: С ₂ Н ₂ , ррт	0,04	0,06	0,04	0,02
Конверсия, %:				
метилацетилен	89	96	99	99
пропадиен	44	61	73	83
1,3-бутадиен	39	55	67	76
Потери С ₂ Н ₄ , %	0,00	0,07	0,17	0,25

личающегося содержанием СО и диенов: в сырье типа А более высокий уровень СО, а в сырье типа В более высокий уровень диенов. Для сырья типа А результаты очистки от ацетилена показали, что на катализаторе со средним содержанием никеля (катализатор А, 2 % Ni) селективность выше, чем на катализаторе с более высоким содержанием никеля (катализатор В, 3,2 % Ni), однако последний обеспечивает лучшую конверсию диенов (табл. 2). Тестирование катализатора А со средним содержанием никеля на сырье типа В было сконцентрировано на чувствительности работы катализатора к содержанию серы. Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что с повышением содержа-

Таблица 3
Результаты испытания катализатора А
на сырье типа В

Давление, МПа	0,97		
Вход: Н ₂ , мол.%	8		
Вход: Н ₂ С, мол.%	10	25	50
Средняя температура слоя, °С	204	231	230
Конверсия С ₂ Н ₂ , %	100,0	100,0	99,7
Конверсия, %:			
метилацетилен	100,0	93,8	90,3
пропадиен	87,8	53,4	46,9
1,3-бутадиен	82,4	42,8	37,5
Потери С ₂ Н ₄ , %	0,02	-0,24	-0,28

ния серы селективность в отношении очистки от ацетилена увеличивается, а конверсия диенов уменьшается.

На рис. 3 показано соотношение между конверсией бутадиена и конверсиями ацетилена, метилацетилена и пропадиена, а на рис. 4 — между конверсией бутадиена и потерями этилена. При заданном значении конверсии бутадиена значения конверсии ацетилена, метилацетилена и пропадиена независимо от состава сырья остаются практически неизменными. Однако потери этилена, как следует из рис. 4, зависят от состава сырья: чем больше содержание диенов, тем больше селективность катализатора при заданном значении конверсии бутадиена.

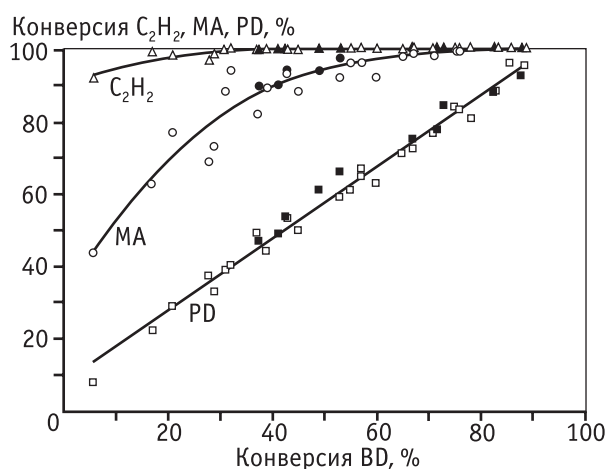


Рис. 3. Корреляция между конверсиями ацетилена, метилацетилена (МА), пропадиена (PD) и конверсией бутадиена (BD)

Светлые символы — результаты с сырьем А,
темные символы — результаты с сырьем В

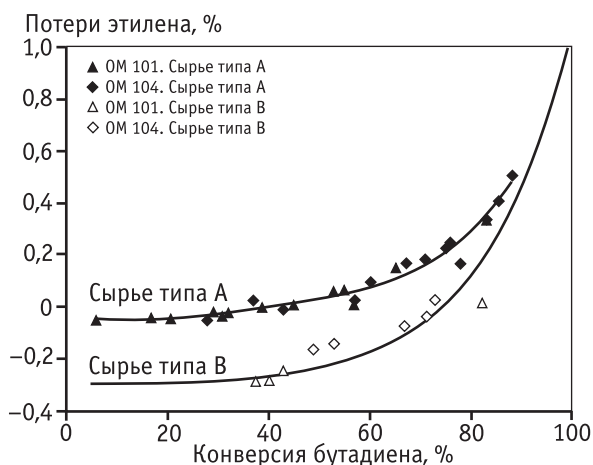


Рис. 4. Корреляция между потерями этилена и конверсией бутадиена. ОМ 101 – катализатор OleMax 101; ОМ 104 – катализатор OleMax 104

Карбонил никеля

Некоторые потоки «офф»-газов ККФ содержат значительные количества СО. Присутствие СО мало влияет на работу никелевых катализаторов, но проблема заключается в возможном образовании карбонила никеля. Увеличение рабочей температуры может минимизировать возможность образования карбонила никеля, который является высокотоксичным веществом, образующимся при реакции СО с восстановленным никелем. Его образованию благоприятствуют низкая температура и высокое давление. Различные формы сульфида никеля также могут реагировать с образованием карбонила никеля, но константы равновесия для этих реакций на 5–7 порядков меньше, чем для восстановленного никеля.

Таким образом, было необходимо разработать катализатор для процессов с высоким содержанием СО, который не требует предварительного сульфидирования или подачи серы во время эксплуатации.

Катализатор на основе драгоценного металла

Недавно разработанный катализатор на основе драгоценного металла (катализатор D) селективно гидрирует ацетилен и диены, а также кислород и NO_x. Условия параметрических испытаний катализатора даны в табл. 4. Присутствие СО улучшает селективность катализатора.

Катализатор на основе драгоценного металла проявляет устойчивость к небольшим количествам серы, сохраняя при этом свои рабочие характерис-

тики, и не требует каких-либо добавок серы для сохранения селективности. Последующее испытание катализатора при большей концентрации СО (табл. 4) показывает, что при высоких концентрациях СО селективность катализатора увеличивается, при-

Таблица 4
Состав сырья и условия испытания катализатора D на основе драгоценного металла

Типичный состав сырья		Условия испытания	
CO, %	0,5–2,0	<i>p</i> , МПа	1,4
NO, ppm	1,4	Объемная скорость, ч ⁻¹	1500–3500
O ₂ , %	0,3	Температура, °C	190–250
H ₂ , %	5–15	H ₂ S, ppm	0–20
C ₂ H ₄ , %	27	C ₂ H ₂ , ppm	650
C ₃ H ₆ , %	5	–	–
Пропадиен, %	0,03	–	–
Метилацетилен, %	0,05	–	–
Бутадиен, %	0,2–0,5	–	–
при высокой концентрации СО в сырье			
CO, %	4,0	<i>p</i> , МПа	1,9
NO, ppbv	60–100	Объемная скорость, ч ⁻¹	2500
O ₂ , %	0,29	Температура, °C	190–250
H ₂ , %	9–10	H ₂ S, ppm	0–20
C ₂ H ₄ , %	33	C ₂ H ₂ , ppm	700
C ₃ H ₆ , %	4	C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	Следы
Пропадиен, %	0,03	–	–
Метилацетилен, %	0,06	–	–
Бутадиен, %	0,2	–	–

Таблица 5
Результаты испытаний катализатора D при высокой концентрации СО (4 %)

Температура, °C	176	188	201
NO, ppbv	< 10	< 10	< 10
O ₂ , ppmv	1,2	< 0,5	< 0,5
C ₂ H ₂ , вых., ppmv	< 3	< 3	< 3
Конверсия, %:			
метилацетилен	60,7	97,6	100,0
пропадиен	39,9	39,5	48,7
бутадиен	20,8	24,2	23,6
Потери C ₂ H ₄ , %	0,48	0,65	1,09

чем сохраняются значения конверсии кислорода, NO_x и ацетилена при умеренных температурах (табл. 5).

Заключение

Компания «Clariant» имеет два типа катализаторов для очистки отходящих газов каталитического крекинга.

1. Никелевый сульфидированный катализатор, применяемый в промышленном масштабе, рекомендуется при нормальных концентрациях CO.

2. Катализатор на основе драгоценного металла предпочтительно использовать для потоков с низким содержанием или отсутствием серы либо при содержании нескольких процентов CO.

Выбор каталитической системы с традиционным никелевым сульфидированным катализатором или с катализатором на основе драгоценного металла в зависимости от состава сырья дает возможность удалить примеси из потоков отходящих газов и таким образом увеличить прибыльность установки крекинга.

UDK 665.753.4:549.67

ON THE WAY TO IMPROVE CETANE NUMBER IN DIESEL FUELS: RING OPENING OF DECALIN OVER IR-MODIFIED EMBEDDED MESOPOROUS MATERIALS

© 2013 г. N. Kumar¹,
P. Mäki-Arvela¹, N. Musakka¹,
D. Kubicka¹, M. Kangas¹,
M. Tiitta², H. Österholm²,
A.-R. Leino³, K. Kordás³,
T. Heikkilä⁴, T. Salmi¹,
D.Yu. Murzin¹

¹ Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, FI-20500 Turku/Åbo, Finland

² Neste Oil, Technology Center, P.O.B. 310, FI-06101 Porvoo, Finland

³ Laboratory of Microelectronics and Materials Physics, University of Oulu, PL 4500, FI-90014 Oulu, Finland

⁴ Laboratory of Industrial Physics, University of Turku, FI-20014 Turku, Finland

1. Introduction

Microporous acidic zeolite catalysts have been applied in several industrial processes of oil refining, fine chemicals and environmental catalysis. However, due to the size of micropores, there are diffusion limitations for processing large molecules. Hence, there is need for the development of large pore size, active and selective mesoporous material catalysts, possessing strong acidity and high hydrothermal stability. The development of M41S mesoporous materials in 1992 by Mobil Corporation [1] was a breakthrough in the direction of preparing mesoporous materials which can be applied in the reactions involving large size reactants and reaction products. These mesoporous materials with large pore size and minor diffusion limitations, exhibited only mild acidity. They were hydrothermally less stable than zeolites and deactivated rapidly in oil refining processes.

Synthesis of embedded micro-mesoporous materials has been an important research area in order to combine the benefits of the mesoporous materials and the high acid site concentration in zeolites [2, 3]. A recent review describes different techniques to synthesize micro-mesoporous materials [2]. One method is to synthesize mesoporous materials embedded with zeolite via sequential synthesis of colloids of for example zeolite beta and adding viscous gel of tetracetyl ammonium bromide forming MCM-41 [4]. Zeolite seeds were also added in the gel solution of the mesoporous phase MCM-41 [5]. The embedded mesoporous materials have high hydrothermal stability, exhibit strong Brønsted and Lewis acidity and are coke resistant for processing of large size molecules [2]. Furthermore, it is possible to design and vary the amounts of Brønsted and

Lewis sites in these mesoporous materials.

Production of high quality environmental friendly diesel fuel is important from the viewpoint of economy, environment and human health. One of the targets for the fuel producing companies is to decrease the sulphur and aromatics contents in the middle distillates or some other streams to produce high quality diesel fuel with improved cetane number. For example Light Cycle Oil does not meet current diesel specifications, containing high amounts of polyaromatics (*ca.* 48–69 %) and possessing low cetane number (*ca.* 18–25). The latter should be increased to at least 51. Hydrotreating of aromatics improves cetane index, although this increase is not sufficient, and a ring opening of naphthenic compounds is needed. During this process the cetane number increases when compounds with two naphthenic rings undergo transformations into linear or mono-branched paraffins. One of the most challenging and catalytically viable pathways is to perform ring opening of such compounds selectively.

Ring opening of decalin has been discussed in several papers [6–21] over different types of catalysts, for example over Pt- and Ir-modified zeolite and aluminum oxide catalysts [3–7], recently also Ir- and Pt-supported on

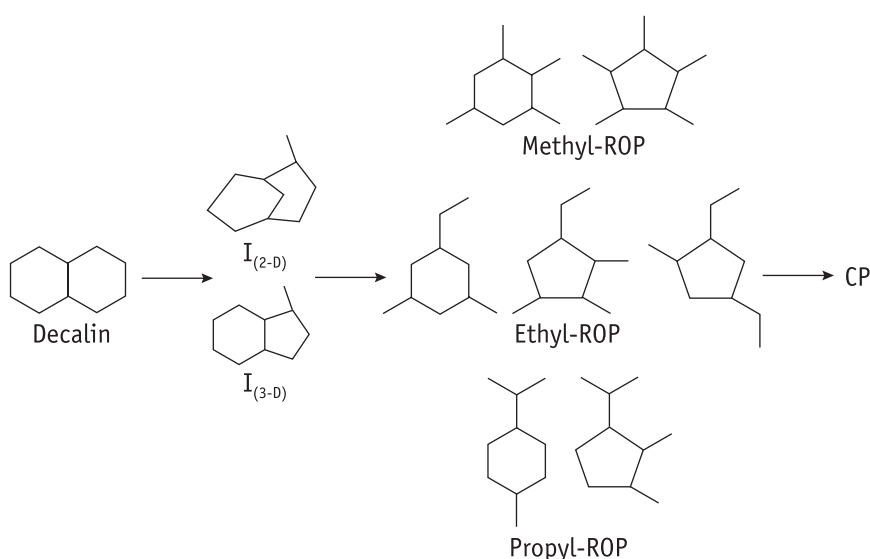


Fig. 1. Reaction scheme for ring opening of decalin

I – isomers, ROP – ring opening products, CP – cracking products containing less than 10 carbon atoms

La-X zeolite [11] and Rh/H–BE [12] have been applied as catalysts in gas-phase ring opening of decalin. Bi-metallic Pt-Ir-modified MCM-41, mesoporous material, was investigated for selective ring opening of decalin [13], ring opening and hydrogenation of tetralin was studied over Ni- and NiMo-supported over alumina-pillared zirconium phosphate catalysts [15]. Furthermore, Ir-Pt and NiMo carbide catalyst supported on zeolites were studied in ring opening of decalin [14].

The following mechanism for ring opening of decalin has been proposed over Pt-modified zeolites as follows: the reaction starts with dehydrogenation and protonation followed by protolytic dehydrogenation and cracking. Thereafter the reaction proceeds via skeletal isomerization, hydride transfer, olefin adsorption-desorption and hydrogenation. Ring opening proceeds further via β -scission followed by consecutive hydrogenation and opening of the ring finally via hydrogenolysis. Large molecules can still be alkylated and thus coke can be formed [4]. The products formed in the ring opening of decalin were classified in [4] in four groups being *trans*-decalin, other isomerization products (I), ring opening products (ROP) and cracking products (CP). The isomers denote C₁₀ bicyclic compounds, whereas ring opening products were C₁₀ containing monocyclic compounds, such as tetramethylcyclohexanes, methyl-propylcyclohexanes, butylcyclohexanes, diethyl-cyclohexanes and ethyl-trimethylcyclopentanes [7]. Cracking products were defined as products with a lower molecular weight compared to that of decalin [7] (Fig. 1). The selectivity to ring opening products in-

Narendra Kumar – Ph.D., senior researcher, Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, FI-20500 Turku/Åbo, Finland

Päivi Mäki-Arvela – Ph.D., lecturer, the same laboratory

Niko Musakka – Ph.D., researcher, the same laboratory

David Kubicka – Ph.D., researcher, the same laboratory

Matias Kangas – Ph.D., researcher, the same laboratory

Marja Tiitta – Ph.D., researcher, Neste Oil, Technology Center, P.O.B. 310, FI-06101 Porvoo, Finland

Heidi Österholm – M.Sc., researcher, the same center

Anne-Riikka Leino – M.Sc., researcher, Laboratory of Microelectronics and Materials Physics, University of Oulu, PL 4500, FI-90014 Oulu, Finland

Krisztian Kordás – senior researcher, the same laboratory

Teemu Heikkilä – MSc, researcher, Laboratory of Industrial Physics, University of Turku, FI-20014 Turku, Finland

Tapio Salmi – Ph.D., Professor, Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University, FI-20500 Turku/Åbo, Finland

Dmitry Yu. Murzin – Dr.Sc., Professor, the same laboratory.
Ph: +358 2 215-49-85, fax: +358 2 215-44-79. E-mail: dmurzin@abo.fi

creased with increasing conversion and the intermediate isomer compounds showed a maximum in their product distribution [7]. Furthermore, it has been suggested that ring opening of C10 naphthenes occurs over acid sites via carbocations and via hydrogenolysis over noble metals simultaneously [8]. The maximum selectivity of ring opening products over 2 wt.% Pt-H-BE has been 30 % at an optimum temperature of 523 K at 2 MPa [7]. More recently a detailed analysis of the isomer structures has been provided [12] in which the ring opening of decalin was studied over Pt-H-BE zeolite. The results showed that both planar 2-D and non-planar 3-D can be formed (Fig. 1). Furthermore, it was concluded that 2-D isomers, such as methylbicyclo (4.3.0) nonane and dimethylbicyclo (3.3.0) octane, are more important in the decalin ring opening than the 3-D isomers. Interestingly, an increase in concentration with increasing temperature was only observed for 3-D isomers, e. g. methylbicyclo (3.3.1) nonane, dimethylbicyclo (3.2.1) octane and trimethylbicyclo (2.2.1) heptane.

Selective ring opening of decalin has been recently studied over Pt/La-X and Ir/La-X in gas phase at 528 K under 5.2 MPa total pressure [11]. Due to the use of 2D-GC analysis method and by synthesizing model compounds, such as iso-decanes it was possible to identify and quantify so called open chained decanes with the molecular formula of $C_{10}H_{22}$, ($M_w = 142$ g/mol) in the product mixture from the ring-opening of decalin [11]. Ring opening products in the work of Rabl et al. [11] were defined as $C_{10}H_{20}$ with the molecular mass of 140 g/mol. The selectivity to ring opening products was about 30 % at 92 % conversion over Pt/La-X at 523 K. Furthermore, the existence of spiro (4.5) decane, bicycle (4.3.1) decane and bicycle (5.3.0) decane was confirmed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) together with GC and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). It was proposed in [11] that spiro (4.5) decane can be formed from carbenium ions in decalin, whereas 1, 2-alkyl shift could start from tertiary or secondary carbenium ion forming bicycle (4.3.1) decane or bicycle (5.3.0) decane, respectively.

In this paper, Ir-modified MCM-41 embedded either with BE or TON zeolites were synthesized and characterized using such methods as X-ray powder diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), nitrogen adsorption and infrared spectroscopy of pyridine (Py-FTIR). The performance of these catalysts was studied in ring opening of a model compound — decalin. The main parameters in the catalytic tests were temperature and pressure. Furthermore, the roles of iridium and

Brønsted acid sites on the conversion of decalin and selectivity to ring opening products were explained together with the influence of zeolite structure of the embedded mesoporous material. Results from the physico-chemical characterization of proton and iridium modified embedded mesoporous material catalysts have been correlated with catalytic data for the ring opening of decalin.

2. Experimental

2.1. Synthesis and characterization of Ir-modified H-NK-MM-BE and H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials

Na-NK-MM-BE and Na-NK-MM-TON parent forms of embedded mesoporous materials were synthesized by preparing BE and TON zeolite structure nuclei and introducing it in a gel solution of mesoporous material. The mesoporous material gel solution containing BE and TON nuclei was introduced in two separate Teflon cups, which were then introduced in 300 ml autoclaves (Parr). After completion of synthesis the autoclaves were quenched in a water bath, crystalline products filtered and washed thoroughly in a flow of distilled water. The embedded mesoporous materials were recovered from the filter paper and dried in ceramic plates at 373 K, followed by calcination in a muffle oven using step calcination procedure. Na-NK-MM-BE and Na-NK-MM-TON mesoporous materials were transferred to H-NK-MM-BE and H-NK-MM-TON by ion-exchange method using 1M ammonium nitrate aqueous solution for 24 h at ambient temperature. After ion-exchange NH_4 -NK-MM-BE and NH_4 -NK-MM-TON mesoporous materials were washed free of chloride ions using distilled water, followed by drying at 373 K and calcination in a muffle oven using step calcination procedure to obtain H-NK-MM-BE and H-NK-MM-TON catalysts.

2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material catalysts were prepared by evaporation impregnation method using an aqueous solution of iridium chloride in a Buchi rotator evaporator. Ir modified mesoporous material catalysts were dried at 373 K and *in situ* pretreatment with hydrogen or oxygen was carried out in an autoclave 300 ml (Parr) reactor while testing the catalysts in ring opening reaction of decalin. The detailed procedure is reported in [5].

Na-NK-MM-BE, Na-NK-MM-TON, H-NK-MM-BE, H-NK-MM-TON, 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON mesoporous material catalysts were characterized by using different methods. The XRD analyses were made by X'Pert High Score Software (Phi-

lips, 2001) and the powder diffraction data base (PDF-2, 1996 release ICDD) was used to identify crystalline compounds. Furthermore, the unit cell dimension (a_0) for MCM-41 was estimated by the equation $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ [1]. The a_0 for BE was estimated from the [302] reflection at $22^\circ 2\theta$ with a modified ASTM D 3942-97 method using TiO_2 as an internal standard.

SEM (Leo 360) was applied for determination of morphology (shape, size and distribution of crystals), the specific surface area of the catalysts were measured with nitrogen adsorption using Sorptometer 1900 (Carlo Erba Instruments). Prior to the measurements the samples were evacuated at 423 K for 3 h.

The quantitative measurements of the Brønsted and Lewis acid sites in the proton and Ir-modified A and B embedded mesoporous materials were performed using FTIR (ATI Mattson Infinity Spectrometer) and pyridine (99.5 %) as a probe molecule. A self supported wafer (10–12 mg/cm²) was prepared and pyridine was adsorbed at 373 K for 30 min, followed by desorption at 523 K, 623 K and 723 K. The Brønsted and Lewis acid sites were calculated from the peaks at the spectral bands at 1545 cm⁻¹ and 1450 cm⁻¹, respectively. The quantification of the adsorbed pyridine was performed using the molar extinction coefficient from [22].

The quantitative analysis of Si and Al was made by wave length dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF), with Bruker S4 instrument. The samples were first dried at 393 K for 2 h, then humidified for at least 16 h over water saturated with $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The humidification minimized variations in moisture content and allowed a careful sample weighing. The XRF samples were prepared from 500 mg sample, mixed with Li-tetraborate to 10 g total weight. Fused glass beads were made under mixing at 1623 K and thereafter cooled in special molds under controlled conditions. The solid solutions with a perfect sample surface were found to be the most reliable quantitative method for this type of materials.

TEM was used for investigation of the phase purity, long range ordering and periodicity. The mean Ir-particle sizes were calculated based on the frequency of particles from images obtained by a LEO 912 OMEGA energy-filtered transmission electron microscopy (TEM) operating with acceleration voltage of 120 kV. At least 100 particles were counted for obtaining average particle diameter of Ir.

2.2. Experimental procedure for ring opening of decalin

Ring opening of decalin was carried out in a 300 ml stainless steel autoclave (Parr Industries), which was con-

nected to a temperature controller and a pressure regulator. The Ir-modified embedded mesoporous catalysts were pre-treated *in situ* in presence of hydrogen prior to the catalyst testings via reducing the catalyst with the following temperature program: 3 K/min — 623 K (10 min). The catalysts were crushed and sieved; and fraction below 63 μm was used in the catalyst testing which along with efficient stirring (1500 r/min) prevented internal and external mass transfer limitations. The reaction temperature and pressure were varied in the range of 523–623 K and 2–6 MPa, respectively. The reactant used for the testing of embedded mesoporous catalysts consisted of a mixture of decalin (bicycle (4.4.0) decane) isomers (Fluka, 98 %) with a *cis* to *trans* ratio of 0.66. In a typical experiment 50 g deoxygenated reactant was injected into the reactor containing about 1 g of catalyst. Thereafter the reactor was pressurized with hydrogen (99.999 %), temperature and pressure were increased to the desired level. Due to the small changes in the catalyst and reactant amounts in different experiments the results depicting the comparisons of different experiments are shown by plotting as x-axis instead of reaction time, a normalized time, being time multiplied by mass of decalin divided by mass of catalysts.

The product analysis was carried out by using a gas chromatograph (Agilent 6890N) equipped with a capillary column (DB-Petro, 50 mm $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.5 μm) and a FI detector. Initial product identifications were carried out by a GC/MS (HP 6890-5973) instrument. The details of analysis can be found in reference [9]. It should be pointed out here that the grouping of different products (isomers, ROP, CP) was made according to the definition of the yields of isomers, ROP and CP products according to [7] without taking into account any open chain decanes, which have been recently identified in [11].

3. Results and discussions

3.1. Catalyst characterization results

The X-ray powder diffraction patterns of Na-NK-MM-BE and Na-NK-MM-TON embedded mesoporous materials exhibited two phases: mesoporous material phases at low angle peaks of 2θ values of 0.2° to 8° followed by zeolitic phases. The zeolitic phases obtained for Na-NK-MM-BE and Na-BE embedded mesoporous materials were typical of those found for the BE and TON type zeolite structures. X-ray powder diffraction patterns of Na-NK-MM-BE and 2 wt.% Ir-NK-MM-TON embedded mesoporous material are given in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. The hexagonal structure of MCM-41 was clearly visible in the Miller

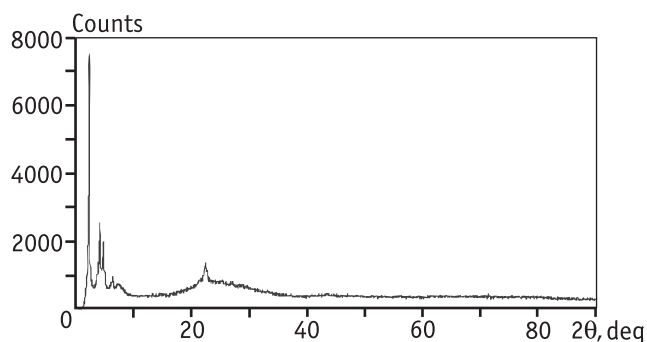


Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of Na-NK-MM-BE embedded mesoporous material

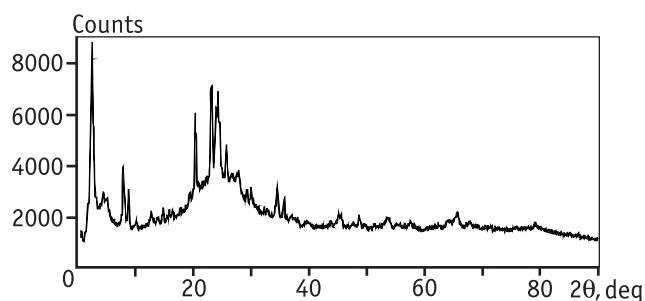


Fig 3. X-ray powder diffraction pattern of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material

indexes (100), (110), (200) and (220) which exhibited the 2θ values of 2, 3.8, 4.2 and 5.8, respectively according to [23], whereas the most intense peaks for Na-BE in the diffractogram are visible at 2θ of 22.4° and 7.6°, respectively analogously to [3, 4, 24]. It is noteworthy to mention here that there were no other zeolitic phases, than BE and TON, clearly indicating the high phase purity of the embedded mesoporous materials. The unit cell dimension a_0 , for MCM-41 and for BE in Na-NK-MM-BE embedded micro-mesoporous material were according 4.0 nm and 1.428 nm, respectively, whereas for the pure MCM-41 it was 2.5–3.0 nm [5].

Ir-modified H-NK-MM-BE and H-NK-MM-TON mesoporous materials were also characterized with X-ray powder diffraction method. The X-ray powder diffraction patterns of 2 wt.% Ir-NK-MM-BE and 2 wt.% Ir-NK-MM-TON were similar to those of parent Na-NK-MM-BE and Na-NK-MM-TON mesoporous materials with extra peaks at 2θ values of 28, 34.8 and 40°, which were attributed due to presence of IrO_2 . It was inferred from this analysis result that the introduction of Ir to the embedded mesoporous materials did not influence the parent structures of MM-BE and MM-TON. It was further concluded from this result that the method and synthesis conditions applied for the preparation of Ir-modified catalysts were appropriate.

Scanning electron micrographs of Na-NK-MM-BE exhibited crystals of BE zeolite structure phase (separate circular shaped crystals and agglomerates), mesoporous material (bead shape) and mixed phases of BE zeolite and mesoporous materials. Scanning electron micrographs of Na-NK-MM-BE confirms the embedding of BE zeolite structure to the mesoporous material. Scanning electron micrographs of Na-NK-MM-BE and Na-NK-MM-TON embedded mesoporous materials are given in Fig. 4 and Fig. 5, respectively. Scanning electron micrographs of Na-NK-MM-TON embedded mesoporous material showed TON zeolite structure (separate needle shape crystals and agglomerates), mesoporous material (bead shape) and also mixed phases of TON zeolite structure and mesoporous material. Further indication for synthesis of a mesoporous material embedded with a TON type zeolite structure and mesoporous material (picture not depicted here).

The H-NK-MM-TON embedded mesoporous material catalyst exhibited about the same concentration of weak Brønsted (temperature — 523 K) and Lewis acid sites as being present in the 2 wt.% Ir-modified H-NK-

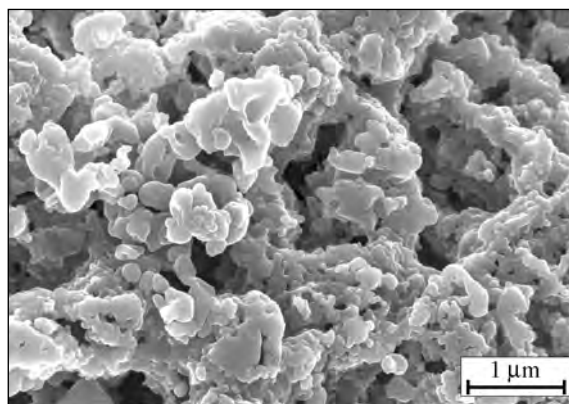


Fig. 4. Scanning electron micrograph of Na-NK-MM-BE embedded mesoporous material

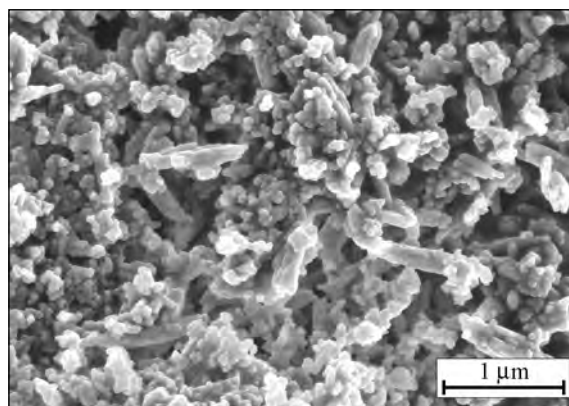


Fig 5. Scanning electron micrograph of Na-NK-MM-TON embedded mesoporous material

Table 1

Determination of Brønsted and Lewis acid sites in Ir- and H-forms NK-MM-BE and NK-MM-TON embedded mesoporous materials using FTIR of pyridine

Catalyst	Al, wt.% (Si/Al)	Brønsted acid sites, $\mu\text{mol/g}$, at desorption temperature, K			Lewis acid sites, $\mu\text{mol/g}$, at desorption temperature, K		
		523	623	723	523	623	723
2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE	1 (40.4)	95	32	8	58	5	3
2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON	2 (20.8)	102	32	0	59	1	0
H-NK-MM-TON	2 (20.8)	89	65	22	50	25	6

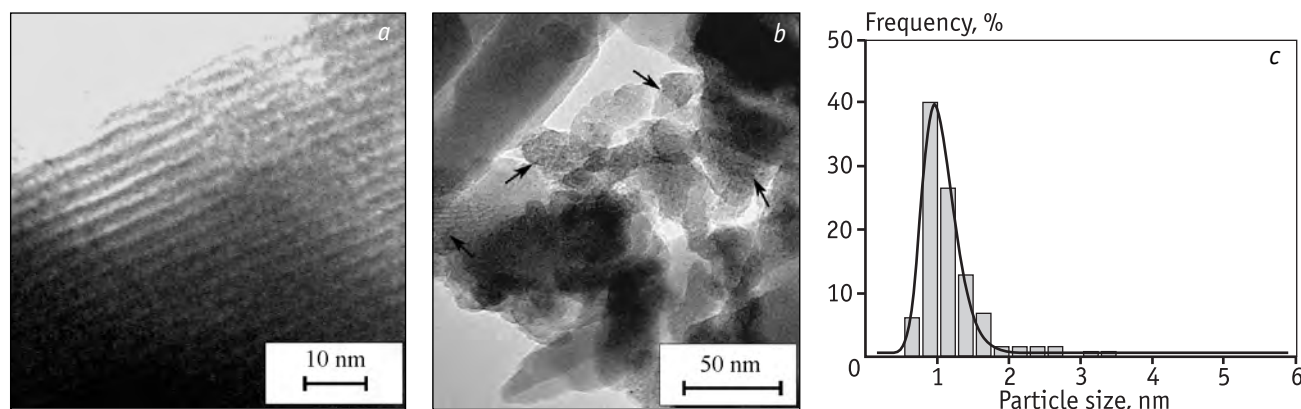


Fig. 6. TEM images of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material (*a*, *b*) and the Ir-particle size distribution (*c*)

MM-TON catalyst (Table 1). However, the amounts of medium and strong Brønsted (corresponding to pyridine desorption at 623 and 723 K) and Lewis acid sites were higher in H-NK-MM-TON than those in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst. A slight increase in the Brønsted and Lewis acid sites of 2 wt.% Ir-modified H-NK-MM-TON catalyst may be attributed to the interaction of support (embedded mesoporous material) and iridium metal particles or influence by IrCl_3 during impregnation. A higher amount of total Brønsted acid sites was present in the 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous catalyst than in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE. This result is expected due to higher amount of Al present in the framework of the Ir-H-NK-MM-TON compared to Ir-H-NK-MM-BE. However, the amount of strong Brønsted acid sites (723 K) in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE was higher than that of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst, being still much less than for non-modified catalyst. Metal-support interactions and their influence on the physico-chemical and catalytic properties is a well known phenomenon in catalysis. Observations of alterations of the strength of acid sites have been also reported previously in the literature for other metal modified zeolites. For example influence of Pt-particles on the acidic properties of BE and MOR

zeolites previously reported in [7], based on the acidity measurements, catalytic data and various physico-chemical methods, showing that introduction of metal significantly diminished the presence of strong sites, which in turn decreased cracking abilities of platinum catalysts supported on zeolites in the same reaction of decalin ring opening. These observations are in line with the data in the current work.

TEM images and Ir-particle size distributions for Ir-H-NK-MM-TON and Ir-H-NKK-MM-BE are depicted in Fig. 6 and 7. The average Ir-particle diameter in H-NK-MM-TON was 1.3 nm, which is lower than that of Ir in H-NK-MM-BE embedded mesoporous material being 2.1 nm (Table 2, Fig. 6, *c* and 7, *b*). The Ir-particle size (Fig. 7, *b*) distribution 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE was also broader than that of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON. The one-dimensional structure of zeolite ZSM-22 with TON topology, has the pore size of $0.57 \text{ nm} \times 0.46 \text{ nm}$ [25] and thus the narrow Ir-particle size distribution can be expected, whereas there are more possibilities to obtain large Ir-particles in the three-dimensional H-BE structure. The TEM images showed that pore structure of H-NK-MM-BE and H-BE embedded mesoporous materials is well defined and uniform (Fig. 7, *a*). The transmission elec-

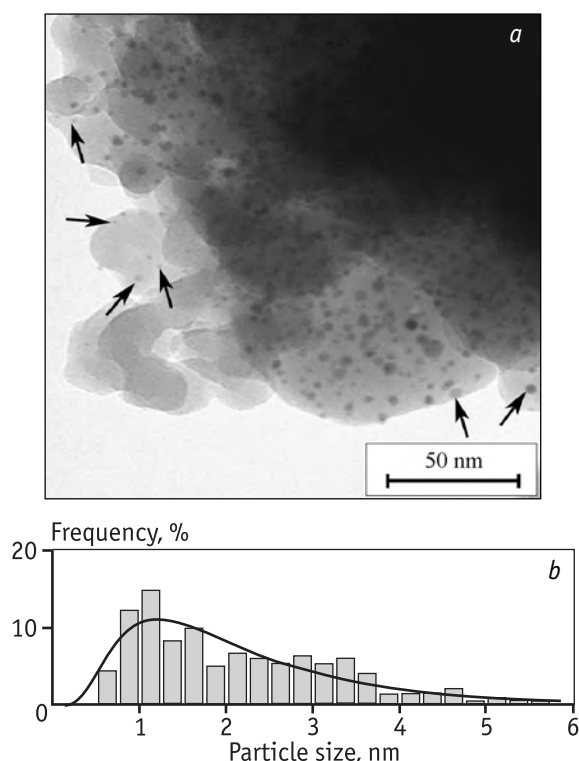


Fig. 7. TEM image of Ir-H-NK-MM-BE embedded mesoporous material (a) and the Ir-particle size distribution (b)

Table 2

Determination of Ir dispersion and Ir particle diameter in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalysts using CO pulse chemisorption

Catalyst	Ir dispersion, %	Average Ir diameter, nm
2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE	30	3.7
2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON	29	3.9

tron micrograph of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON exhibits also an ordered mesoporous structure (Fig. 6, a). The high surface area ($734 \text{ m}^2/\text{g}$) obtained for the embedded mesoporous material confirms the presence of ordered mesoporous structure. However, there may occur some disordering in the embedded mesoporous material structure during the modification with aqueous solution of IrCl_3 .

The surface areas of H-NK-MM-BE, H-NK-MM-TON, 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalysts were measured by nitrogen adsorption, and calculated with the BET method. The surface areas were determined to be 1013, 731, 1145 and $734 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. Furthermore the mesopore diameter was in a range of 2.4 to 2.7 nm in H-NK-MM-BE [5]. Enhance-

ment in surface area is due to the formation of micropores during calcination. In addition, impregnation can also influence the surface area.

3.2. Ring opening of decalin over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE, 2 wt.% Ir-NK-MM-TON and H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials

3.2.1. Overall kinetics in decalin transformation. Ring opening of decalin has a complex reaction network, in which three kinds of products, namely isomers of decalin, ring opening products (ROP), cracking products (CP) as well as heavy compounds are formed. The CPs contain less than 10 carbon atoms, whereas heavy products have more than 10 carbon atoms. Typical isomers are different methylbicyclononanes, dimethylbicyclooctanes, trimethylbicycloheptanes etc. ROPs consist of cyclohexyl or cyclopentyl-derivatives containing methyl-, propyl- and butyl-side chains. Over Pt-modified zeolites, the first reaction step is the formation of isomers followed by generation of ROPs and CPs in the second and third steps, respectively [7]. In the current case of Ir-supported on hybrid materials consisting of mesoporous MCM-41 and BE zeolite structures, namely in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE, the decalin transformation was relatively fast, i. e. above 70 % of decalin was transformed within 180 min. The ratio between the initial rates for the formation of isomers, ROPs and CPs after 30 min was 66 : 2.5 : 1 and thus the main primary products were isomers. The formation rate of ring opening products was enhanced by factor 1.6 after 90 min of reaction time compared to their initial formation rate, indicating that ROPs were mainly formed in the consecutive step. Furthermore, at the end of the reaction also some heavy products were observed, being maximally about 2.7 mol.% of the reaction mixture at 98 % conversion. The selectivity to ROP at this conversion level was about 35 % maximum.

3.2.2. Effect of structure of H-NK-MM-BE and H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials on conversion of decalin and selectivity to ring opening products.

A comparison of two support structures on the ring opening of decalin has been performed with 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials at 6 MPa and 573 K (Fig. 8, Table 3, entries 2 and 6). The initial rate of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE was 32 fold compared to that of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON. The ratio of the initial formation rates of the isomers, ROP and CP products after 30 min was 9.4 : 2.2 : 1 over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON indicating that the formation of isomers was much slower compared to the case using 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE as a catalyst (see

Table 3

Experimental data in decalin transformation over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE, 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON and H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials

Entry	Catalyst	Temperature, K	Pressure, MPa	Initial reaction rate, mmol/min/g _{cat.}	Conversion after 20 min normalized time, %	Selectivity, %, to			
						ROP at 30 % conversion	isomers at 30 % conversion	cracking products at 30 % conversion	ROP at 90 % conversion
1	Ir-H-NK-MM-BE	523	6	0.08	28	7	96	2	16
2	Ir-H-NK-MM-BE	573	6	2.3	91	4	99	3	28
3	Ir-H-NK-MM-BE	623	6	5.6	98	—*	86*	8*	—**
4	Ir-H-NK-MM-BE	573	2	2.0	80	7	10	5	17
5	Ir-H-NK-MM-BE	573	4	2.0	91	4	10	5	13
6	Ir-H-NK-MM-TON	573	6	0.07	22.5	28	58	6	—**
7	H-NK-MM-TON	573	6	0.05	15	4***	84***	8***	—**

* The lowest conversion measured was 42 %.

** Not 90 % conversion reached.

*** Conversion level of 17 %.

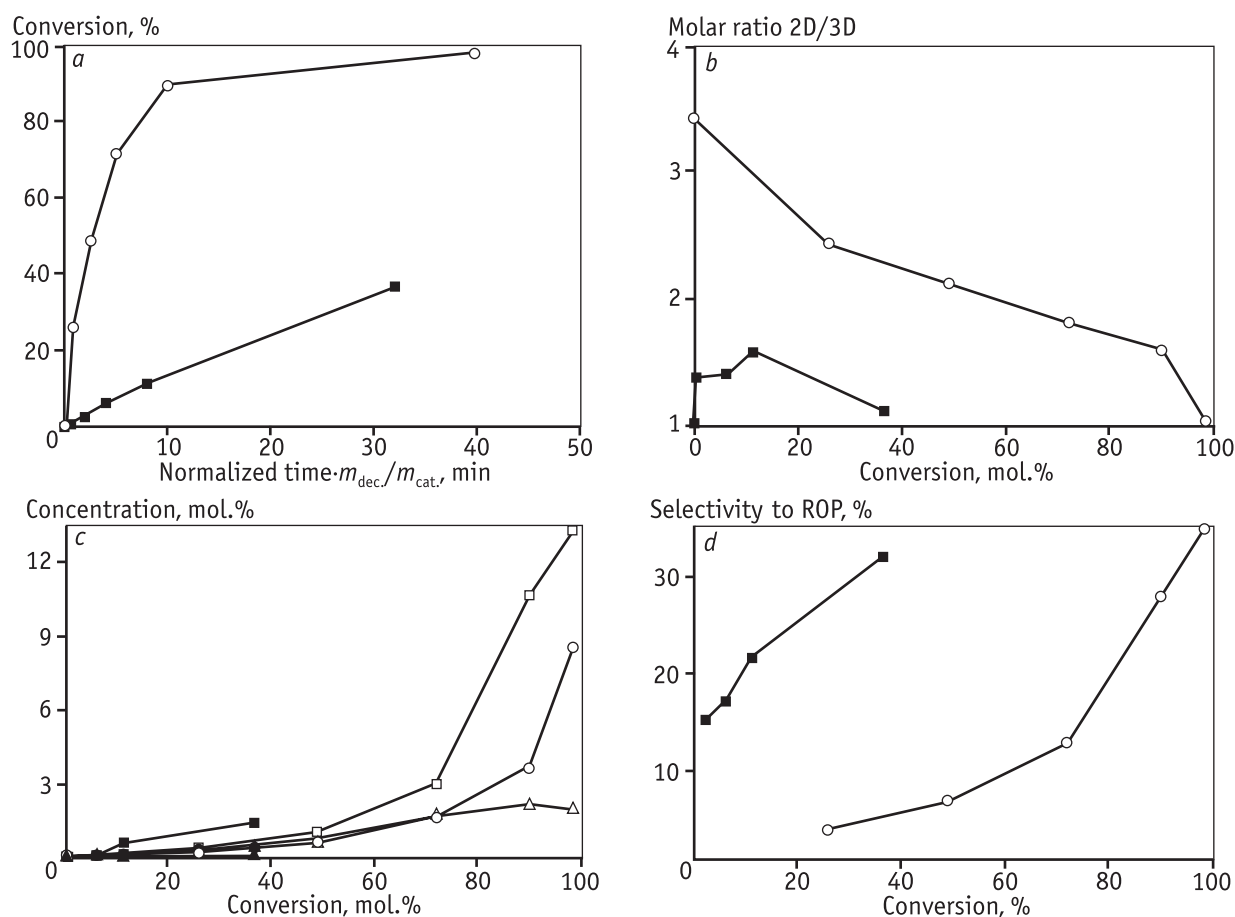


Fig. 8. Effect of structure on conversion of decalin (a), molar ratio of 2D to 3D isomers (b), concentration of ROP (c) and selectivity to ring opening products as a function of conversion (d) in decalin ring opening reaction at 573 K and 6 MPa

Symbols (a, b, d): ○ – 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE, ■ – 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON

Symbols (c): ○ – methyl ROP, □ – ethyl ROP, △ – propyl ROP; open symbol – Ir-H-NK-MM-BE, solid symbol – Ir-H-NK-MM-TON

Section 3.2.1). In addition, the conversion of decalin over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE catalyst was about 93 % with the normalized time of 34 min, whereas the corresponding conversion with 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON was only 32 % (Fig. 8, *a*). The conversion increased continuously over both catalysts and thus the catalysts were active after prolonged reaction times. The higher reaction rates achieved by 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE compared to 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON, which contain embedded BE and TON zeolites, respectively, can be explained by the fact that there are large differences in their pore sizes. In the catalyst 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE the zeolite phase is BE, which has three dimensional channel systems with one 12-membered ring channels in C-direction having pores with 0.67×0.66 nm, another two channels in a direction perpendicular to C-direction with pores 0.67×0.66 nm and 0.56×0.56 nm. In 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst the zeolite phase is ZSM-22, which has TON topology and narrow pore structure (see Section 3.1) [27]. On the other hand, the particle size of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE was even larger than that for 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON thus indicating that the metal particle size did not affect very much the reaction rate.

Comparing performance of 0.98 wt.% Ir-H-MCM-41 mesoporous material and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE embedded mesoporous material, it can be observed that the hybrid material was more active in the decalin conversion at 623 K. The Ir-MCM-41 mesoporous catalyst converted about 60 % of decalin in 360 min [20], whereas 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE embedded mesoporous material was able to transform about 96 % of decalin within 360 min at 623 K and 6 MPa. It should be pointed out that the pressure has only a minor effect on decalin conversion (see Section 3.2.5). The acidity of the parent H-MCM-41 mesoporous material was very low [7], which mainly explains the lower conversion obtained with 0.98 wt.% Ir-H-MCM-41 compared to the 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE embedded mesoporous material.

The product distributions using 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE or 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials differed for extended reaction times. For 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE isomers formation was rapid and their amount exhibited a maximum level about 58.5 mol.% at 5 min normalized time, whereas only about 26 % isomers were maximally formed with 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst after 1440 min. The ring opening of decalin has been stated to occur via its isomerization followed by the ring opening *per se* [7]. The isomers formed can either be two dimensional or three dimensional [16]. Thus the ratio between 2D and 3D isomers was plotted as a function of

decalin conversion (Fig. 8, *b*) and the results showed that this ratio was much lower over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON than over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE. Furthermore, the 2D to 3D ratio decreased with increasing conversion. This result can be explained by the fact that 2D isomers are formed via a dehydrogenation route. Initially, formation rate of 2D isomers was about 2.5 fold compared to the formation rate of the 3D isomers over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE. In addition, their concentrations reached a maximum value at the same time and thus it cannot be directly concluded from kinetic data that 3D isomers would be formed from 2D isomers. On the other hand, the difference in the formation rates of 2D and 3D isomers over H-NK-MM-TON catalyst was not as large as in case of H-NK-MM-BE and maximum concentrations of isomers were not reached in the studied time period. Since the 2D to 3D ratio decreased with increasing concentration, it can be assumed that 2D isomers reacted relatively rapidly to ring opening products, whereas 3D isomers react to heavy compounds.

ROP products are mainly formed from 2D decalin isomers and their amount was also about 9.6 mol.% after 1440 min over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON. This amount was only about 28 % of the formed amount of ROP obtained over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE embedded mesoporous material. The detailed distribution of ring opening products is shown in Fig. 8, *c*. The results showed that the main products over embedded mesoporous catalysts were ring opening products containing an ethyl side chain, for example diethyl cyclohexanes, ethyl-trimethyl cyclopentanes and diethyl methyl cyclopentanes. This result deviates from the one achieved in decalin ring opening over microporous Pt-H-BE catalysts, over which the main ring opening products were composed of methyl chain ring opening products, such as tetramethyl cyclohexanes and pentamethyl cyclopentanes [17]. This difference can originate either from the different metal used or different pore structures. The difference in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE embedded mesoporous material was minor in the distribution of ring opening products. The second most prominent product group was methyl containing ring opening products followed by ring opening products containing propyl groups, such as methyl isopropyl cyclohexane and dimethyl isopropyl cyclopentane.

The selectivities to the desired ROP at the same conversion level of 26 % (Fig. 8, *d*) were for 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE or 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials about 3 mol.% and 26 mol.%, respectively. This result can be explained by the fact that,

since the reaction rate over the latter catalyst was slower due to the steric limitations, also the extent of the formation of CP was suppressed over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON compared to the 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE catalyst. It can thus be concluded that due to the smaller pore sizes the selectivity to ROP was 8.7 fold higher for 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON than for 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE embedded material at the conversion level of 26 mol.%. The final selectivity after 1440 min reaction to ROP over the 2 wt. % Ir-H-NK-MM-BE catalyst was, however, about 33 % at the conversion level of 98 %.

High amounts of CP and heavy products were formed after prolonged reaction times (1440 min) over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE catalyst corresponding to the conversion level of 98 %. The corresponding amounts of CP and heavy products over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst after 1440 min were only 3.9 mol.% and below 1 mol.%, respectively, however, the conversion was only 42 %. Additionally the higher yields of ROPs over Ir-H-NK-MM-TON compared to Ir-H-NK-MM-BE can be seen when plotting the ratio between the yields of ROP and the sum

of the yields of ROP and CP as a function of conversion (not depicted here). The main difference between 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE embedded mesoporous material and 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst is, as already been mentioned, the slower reaction rates over the latter catalysts. The formation of CP and heavy products was catalyzed by the presence of strong Brønsted acid sites, medium and strong Lewis acid sites in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material (Table 1).

3.2.3. Effect of Ir-modification embedded mesoporous material on conversion of decalin and selectivity to ring opening products. The effect of Ir was studied using 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON and H-NK-MM-TON as catalysts (Fig. 9). The decalin conversion over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material was 1.5 fold higher than that achieved over H-NK-MM-TON embedded mesoporous catalyst at the normalized time of 20 min, as expected (Fig. 9, a). The reason for this result is the isomerization, which is the first reaction step and occurs predominantly over metal sites [7]. The conversion at prolonged reaction time of 1440 min was only about

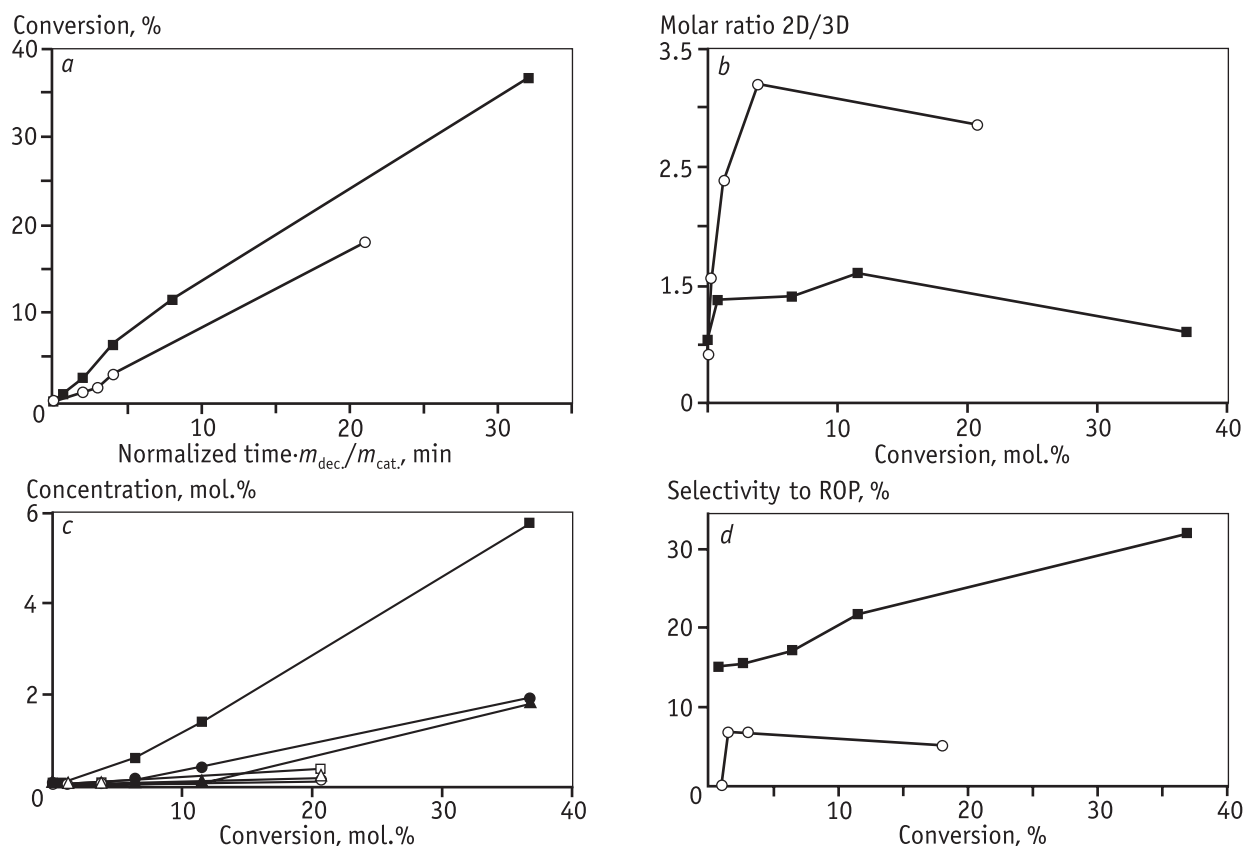


Fig. 9. Effect of Ir on conversion of decalin (a), molar ratios of 2D to 3D isomers (b), concentration of ROP (c) and selectivity to ring opening products as a function of conversion (d) in decalin ring opening at 573 K and 6 MPa

Symbols (a, b, d): ■ – 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON, ○ – H-NK-MM-TON catalysts

Symbols (c): ○ – methyl ROP, □ – ethyl ROP, △ – propyl ROP; open symbol – without Ir, solid symbol – with Ir

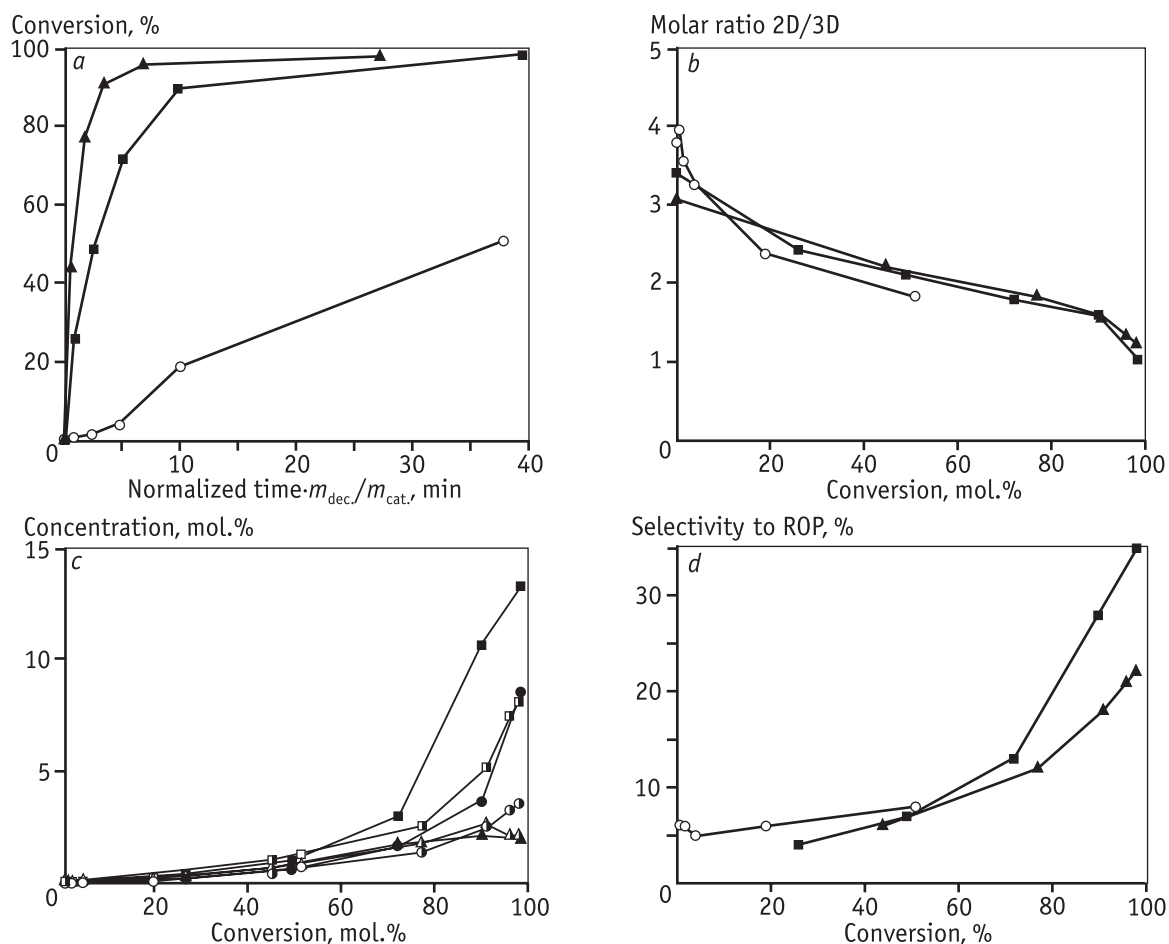


Fig. 10. Effect of temperature on conversion of decalin (a), molar ratio of 2D to 3D isomers (b), concentration of ROP (c) and selectivity to ring opening products as a function of conversion (d) during ring opening reaction of decalin over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE catalyst at 6 MPa

Symbols (a, b, d): ▲ – 623 K, ■ – 573 K, ○ – 523 K

Symbols (c): ○ – methyl ROP, □ – ethyl ROP, △ – propyl ROP; open symbol – 523 K, half-filled – 573 K, solid – 623 K

16 % for H-NK-MM-TON embedded mesoporous material, whereas the corresponding conversion level over the Ir-modified catalyst was 34 % (Fig. 10, a). On the other hand, both catalysts were active for a long time and the decalin conversions were continuously increasing over these catalysts with increasing reaction time.

The main products in decalin transformation over the H-NK-MM-TON catalyst were isomers with selectivity increasing from 76 mol.% to 84 mol.% in the conversion range of 1 % to 18 %. The formation rate of isomers was about twice as high over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON than over H-NK-MM-TON catalyst. Contrary to the results for the H-NK-MM-TON embedded mesoporous material, the isomer selectivity for 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON decreased from 84 to 55 mol.% with increasing decalin conversion from 2 % to 37 %, respectively. The decrease in isomer selectivity is a result of the faster further reac-

tions of isomers over this catalyst than in the isomerization reactions. Similarly to the formation rate of isomers, also the formation rate of ROP was 6.2 fold higher for 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst than for the metal free catalyst H-NK-MM-TON. The ratio between 2D to 3D isomers in the absence of Ir was maximally about 3.2, whereas this ratio was only about 1.6 in case of 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material (Fig. 9, b). After prolonged reaction times the 2D/3D ratio decreased with increasing conversion. Since also in this case the formation of ring opening products was more extensive over Ir-modified catalyst than over the one without Ir (see below), it can be stated that 2D isomers reacted faster further to ring opening products. Both in the absence and presence of Ir the maximum concentrations of 2D and 3D isomers were not reached within the studied reaction time showing that the consecutive reaction path-

way for formation of ring opening products was not very fast.

The formation of different ring opening products over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON and H-NK-MM-TON embedded mesoporous materials is shown in Fig. 9, c. These results are analogous to those presented in the Section 3.2.2 showing that the main products were ethyl ring opening products being maximally two fold the concentration of methyl ROP.

The selectivity to ring opening products over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst increased with increasing conversion from 15 mol.% to about 33 mol.% (Fig. 9, d). Additionally the benefit of Ir-modification was clearly visible in Fig. 8 showing the ratio between the yield of ROP and the sum of the yields of ROP and COP as a function of conversion. Higher amount of weak acid sites in 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON compared to H-NK-MM-TON catalyst enhanced the formation of ROP. In the third step

also the formation rate of CP was 1.8 fold higher with Ir-modified catalyst than with H-NK-MM-TON catalyst. As a consequence of the lower reaction rates over H-NK-MM-TON, the selectivity to ROP remained approximately constant with an increasing conversion, being about 8 mol.% (Fig. 9, d). Higher amounts of strong Brønsted and Lewis acid sites in H-NK-MM-TON catalyst compared to 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material, however, increased the final selectivity of CP after 1440 min up to 9 % (Table 3). Thus it can be concluded that due to the slower reaction rates over H-BE catalyst compared to the 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON embedded mesoporous material, a higher selectivity to ROP was achieved over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst.

3.2.4. Effect of temperature on conversion of decalin and selectivity to ring opening products over Ir-modified embedded mesoporous material. Higher temperature enhanced the initial decalin transformation rate, as expected

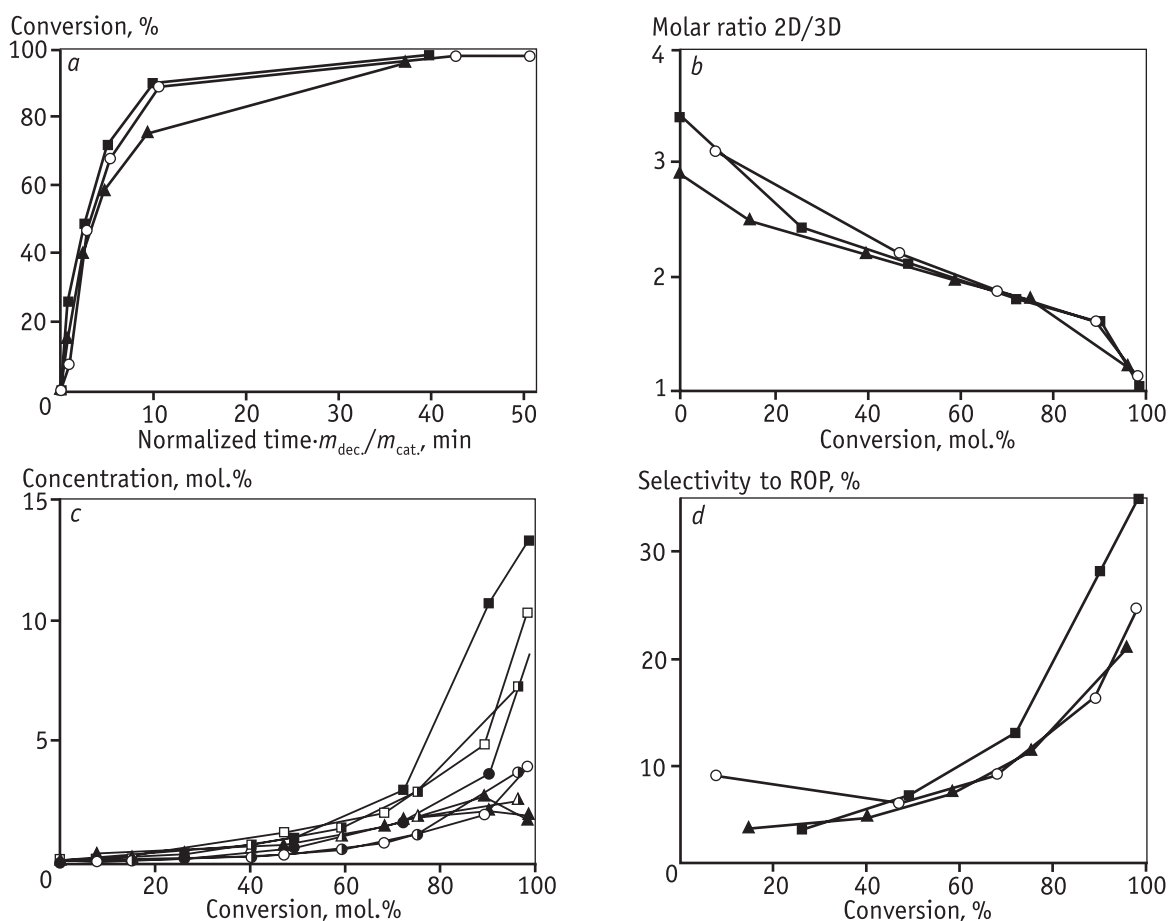


Fig. 11. Effect of pressure on conversion of decalin (a), molar ratio of 2D to 3D isomers (b), concentration of ROP (c) and selectivity to ring opening products as a function of conversion (d) during ring opening reaction of decalin over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-TON catalyst at 573 K

Symbols (a, b, d): ■ – 6 MPa, ○ – 4 MPa, ▲ – 2 MPa

Symbols (c): ○ – methyl ROP, □ – ethyl ROP, △ – propyl ROP; solid symbol – 6 MPa, open symbol – 4 MPa, half-filled symbol – 2 MPa

(Fig. 10, *a* and Table 3). It should, however, be pointed out that the final conversions achieved at 573 K and 623 K were quite similar, whereas at 523 K the reaction was much slower, thus only about 28 % conversion was achieved after 20 min normalized time and after 1440 min the conversion was 52 %.

The product distribution was clearly affected by reaction temperature. The formation of isomers was lower at 673 K than at 573 K and 623 K, respectively at 50 % conversion level. However, at high conversions the isomer selectivities were the same at 573 K and at 623 K. On the other hand, the ratio between 2D to 3D isomers was not altered by changing the reaction temperature (Fig. 10, *b*), which might indicate that there are no differences in the activation energies of their formation.

The distribution of different ring opening (namely methyl-, ethyl and propyl-substituted) products is not affected by variation of temperature (Fig. 10, *c*). The main products were ethyl ring opening products, followed by methyl and propyl containing products.

The highest selectivities to ROP were achieved at high conversion levels at 573 K (Fig. 10, *d*). Furthermore, higher ratio between the yield of ROP towards the sum of ROP and CP as a function of conversion were achieved at a lower temperature, 523 K compared to 623 K. These results are in accordance with the trend of obtaining higher amounts of cracking products with an increasing temperature. At 623 K, the formation of heavy products was also enhanced; at 623 K being about 2.4 fold of that achieved at 573 K after 1440 min.

3.2.5. Effect of pressure on conversion of decalin and selectivity to ring opening products over proton form and Ir-modified embedded mesoporous materials. The effect of pressure was investigated by carrying out decalin transformations over 2 wt.% Ir-H-NK-MM-BE catalyst at 573 K and 2, 4, 6 MPa. Slightly higher initial rates were achieved at 6 MPa compared to 2 and 4 MPa (Table 3). The conversion after 20 min at 2 MPa was lower than achieved at 4 MPa and 6 MPa being 80 %, 91 % and 91 %, respectively (Fig. 11, *a*). Thus it can be concluded that decalin transformation proceeded faster at elevated pressures, e. g. at 4 and 6 MPa.

The ratio between the 2D to 3D isomers was not affected by pressure change as can be seen from Fig. 11, *b*. Among ROP products the highest concentration of ethyl ROP products was achieved at 6 MPa (Fig. 11, *c*). The highest selectivity to ROP was achieved at 6 MPa and at 573 K (Fig. 11, *d*). On the other hand, the selectivities to isomers and cracking products were only slightly affected by pressure (Table 3, entries 5–7). At high conversion

level, however, the formation of cracking products was somewhat favored at lower pressure, since 38 mol.% of CP were formed at 98 % conversion under 4 MPa, whereas the corresponding value under 6 MPa was 31 %. The formation rates of heavy compounds were also slower under higher pressures compared to lower pressures, since 1.7 fold amounts of heavy compounds were obtained at 4 MPa at 573 K than at 6 MPa, when the conversion level was 98 mol.%. Thus the main conclusions from the effect of pressure are that slightly higher selectivities to ROP were achieved at 6 MPa compared to lower pressures.

4. Conclusions

In this work novel types of Ir-modified embedded mesoporous materials containing MCM-41 structure together with BE and TON zeolites were synthesized and characterized by XRD, SEM, Py-FTIR and TEM. The results revealed that pure BE and TON phases were found in embedded materials together with the mesoporous structure. Furthermore, the structure of the embedded materials remained intact after Ir-introduction. The acidity measurements revealed that there are metal-support interactions affecting the acidities of the studied materials. A narrow Ir-particle size distribution was achieved in mesoporous MCM-41 material embedded with TON zeolite.

In the ring opening of decalin (as a model compound in middle distillates) the effects of support structure, metal and temperature were studied. This process if utilized industrially in a selective manner will improve substantially the cetane number by transforming molecules with two naphthenic rings into linear or mono-branched paraffins.

The results revealed that Ir-modified embedded MCM-41 material containing BE zeolite was very active in this reaction at 573 K under 6 MPa. The maximum selectivity to ring opening products was 31 % at 98 % conversion level. On the other hand, only 37 % conversion was achieved over Ir-modified MCM-41 containing zeolite TON showing clearly the effect of structure on the catalytic performance. The metal modification was beneficial for the decalin conversion when comparing the performances of Ir-modified embedded MCM-41 material containing TON with the corresponding catalyst without Ir. Furthermore, the selectivity towards ring opening products was more than 2-fold in the presence of Ir than in the absence of it. The main ring opening products observed over Ir-modified embedded mesoporous materials were ethyl-substituted ones. This is to be expected since the mesoporous structures facilitate the formation of larger molecules. To achieve high selectivity to ring opening

products, the optimum temperature was observed at 573 K giving 35 % selectivity at 98 % conversion. On the other hand, lower selectivities to ring opening products were obtained at 623 K due to enhanced formation of isomers, as well as cracked and heavy products. The highest amount of cracking products was obtained at 623 K being 8 % at 30 % conversion. These results demonstrated the benefit of using embedded mesoporous materials in ring opening of decalin.

This work is a part of the activities at Åbo Akademi Process Chemistry Centre within Finnish Centre of Excellence Programme (2005–2011) by Academy of Finland.

References

1. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10834–10843.
2. Chal R., Gérardin C., Bulut M., van Donk S. // *ChemCat-Chem.* 2011. Vol. 3. P. 67–81.
3. Zhang Y., Dou T., Li Q., Kang S. // *Recent Progress in Mesoporous Materials* / Ed. D. Zhao, S. Qiu, Y. Tang, C. Yu. Elsevier, 2007. P. 491–494.
4. Guo W., Xiong C., Huang L., Li Q. // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. P. 1886–1890.
5. Patent WO 2006/070073. Catalytic materials and method for the preparation thereof / Kumar N., Tiitta M., Salmi T., Österholm H. Pub. date 06.07.2006.
6. McVicker G.B., Daage M., Touvelle M. S., Hudson C.W., Klein D.P., Baird W.C., Cook B.R., Chen J.G., Hantzer S., Vaughan D.E.W., Ellis E.S., Feeley O.C. // *J. Catal.* 2002. Vol. 210. P. 137–148.
7. Kubicka D., Kumar N., Mäki-Arvela P., Tiitta M., Nieminen V., Karhu H., Salmi T., Murzin D.Yu. // *J. Catal.* 2004. Vol. 227. P. 313–327.
8. Kubicka D., Kumar N., Mäki-Arvela P., Tiitta M., Venäläinen T., Salmi T., Murzin D.Yu. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. Vol. 158. P. 1669–1676.
9. Kubicka D., Kumar N., Mäki-Arvela P., Tiitta M., Nieminen V., Salmi T., Murzin D.Yu. // *J. Catal.* 2004. Vol. 222. P. 65–79.
10. Kubicka D., Kumar N., Venäläinen T., Karhu H., Kubickova I., Österholm H., Murzin D.Yu. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 4937–4946.
11. Rabl S., Haas A., Santi D., Flego C., Ferrari M., Calemma V., Weitkamp J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. Vol. 400. P. 131–141.
12. Weitkamp J., Rabl S., Haas A., Santi D., Ferrari M., Calemma V. // *DGMK Tagungsbericht.* 2010. Vol. 3. P. 77.
13. Mouli K.C., Sundramurthy V., Dalai A.K., Ring Z. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. Vol. 321. P. 17–26.
14. Mouli K.C., Sundramurthy V., Dalai A.K. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009. Vol. 304. P. 77–84.
15. Hernandez-Huseca R., Merida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. // *J. Catal.* 2001. Vol. 203. P. 122–132.
16. Kangas M., Kubicka D., Salmi T., Murzin D.Yu. // *Top. Catal.* 2010. Vol. 53. P. 1172–1175.
17. Kubicka D., Kumar N., Mäki-Arvela P., Tiitta M., Salmi T., Murzin D.Yu. // *Catalysis in Organic Reactions.* 2005. P. 279–292.
18. D'Ippolito S.A., Benitez V.M., Reyes P., Rangel M.C., Pieck C.L. // *Catal. Today.* 2011. Vol. 172. P. 177–182.
19. Moraes R., Thomas K., Thomas S., Van Donk S., Grasso G., Gilson J.-P., Houalla M. // *J. Catal.* 2012. Vol. 286. P. 62–77.
20. Kumar N., Kubicka D., Heikkilä T., Karhu H., Tiitta M., Salmi T., Murzin D.Yu. // *Nanocatalysis* / Ed. D.Yu. Murzin. Trivandrum (Kerala, India): Research Signpost, 2006. P. 33–50.
21. Ardakani S.J., Smith K.J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. Vol. 403. P. 36–47.
22. Emeis C.A. // *J. Catal.* 1993. Vol. 141. P. 347–354.
23. Zhou W., He D. // *Catal. Lett.* 2009. Vol. 127. P. 437.
24. Matsukata M., Ogura M., Osaki T., Kikuchi E., Mitra A. // *Microp. Mesop. Mater.* 2001. Vol. 48. P. 23–29.
25. Atlas of Zeolite Framework Types / Eds. C. Baerlocher, L. McCusker, D. Olson. 6th ed. Elsevier, 2007. P. 230, 334.

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛОВ В ДЕКАЛИНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИХ ГИБРИДНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2013 г. Н. Кумар, П. Маки-Арвела, Н. Мусакка, Д. Кубикка, М. Кангас, М. Тиитта,
Х. Остерхольм, А.-Р. Леино, К. Кордас, Т. Хейккила, Т. Салми, Д.Ю. Мурзин

Производство дизельного топлива с наименьшим негативным влиянием на окружающую среду является одной из важнейших задач современной нефтепереработки. Нефтеперерабатывающие компании заинтересованы в снижении содержания серы и ароматики в средних дистиллятах. Недостаточно высокое цетановое число может быть увеличено за счет гидрирования и раскрытия циклов сопряженных нафтеновых колец в линейные или моноразветвленные продукты. При этом если гидрирование ароматики осуществить довольно просто, то селективное раскрытие циклов без значительного крекинга представляет собой сложную задачу.

В данной работе были приготовлены гибридные микро-мезопористые материалы на основе МСМ-41 совместно со структурами ВЕ или ТОН. Образцы охарактеризованы различными физико-химическими методами (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, туннельная и сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия адсорбции с использованием пиридина в качестве зонда) и протестированы в реакции раскрытия циклов в декалине при 523–623 К. Обе фазы, соответствующие микро-мезопористым материалам, присутствовали в приготовленных гибридных материалах. Введение иридия не влияло на фазовую чистоту, изменяя, однако, кислотность из-за взаимодействия металл–носитель. Узкое распределение частиц иридия по размерам было

получено в случае встраивания в МСМ-41 цеолита структуры ТОН.

Результаты показали, что модифицированный иридием мезопористый МСМ-41 со встроенной структурой цеолита ВЕ активен в раскрытии циклов в декалине при 573 К и 6 МПа. Максимальная селективность по продуктам раскрытия циклов в этом случае составила 31 % при конверсии 98 %. Аналогичного типа материал, но со встроенной структурой цеолита ТОН, продемонстрировал существенно меньшую активность, что свидетельствует о влиянии структуры носителя на каталитические свойства. Модификация иридием также улучшила конверсию по сравнению с аналогичными катализаторами, не содержащими металла. Кроме того, в присутствии иридия и селективность по продуктам раскрытия циклов оказалась в два раза выше. Детальный анализ 2D/3D изомеров показал, что основные продукты раскрытия циклов на гибридных иридиевых катализаторах содержат в боковой цепи этильную группу.

Повышение температуры приводит к увеличению выхода продуктов крекинга, а также тяжелых углеводородов.

Полученные результаты показывают перспективность использования гибридных микро-мезопористых материалов, содержащих иридий, для проведения реакции раскрытия циклов в декалине, модельном соединении средних дистиллятов.

УДК 541.128 : 661.183.6 :
: 665.656.2

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-23 В ПРОЦЕССЕ ИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

© 2013 г. **Д.Н. Герасимов,**
В.В. Фадеев, А.Н. Логинова,
С.В. Лысенко

ООО «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва

Введение

Каталитическая депарафинизация и изодепарафинизация — промышленные гидрокаталитические процессы, направленные на понижение температуры текучести масел и дизельных топлив. Каталитическая депарафинизация позволяет улучшать низкотемпературные свойства за счет селективного гидрокрекинга *n*-парафинов сырья. Недостатком процесса является относительно невысокий выход целевого продукта вследствие того, что *n*-парафины крекируются до легких углеводородов. Основным компонентом катализаторов депарафинизации, как правило, является цеолит ZSM-5 [1].

Основой процесса изодепарафинизации являются реакции гидроизомеризации *n*-парафинов. Получаемые при этом *изо*-парафины остаются в составе целевого продукта, что обеспечивает получение депарафинированных масел и топлив с более высокими выходами по сравнению с процессом каталитической депарафинизации. Согласно литературным данным, наиболее высокую активность в процессах гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов нормального строения проявляют бифункциональные катализаторы на основе цеолитов специфичной структуры. Такие цеолиты обладают одномерной системой каналов и десятичленными — SAPO-41 [2–4], SAPO-11 [1–3, 5–8], ZSM-22 [2, 3, 8–10], ZSM-23 [2, 3, 8, 11] — или малыми двенадца-

тичленными кольцами — SAPO-31 [3, 12]. Размеры устьев каналов, составленных из десяти- или двенадцати членных колец, варьируются от 4 до 7 Å. В состав катализаторов гидроизомеризации на основе этих цеолитов вводят такие металлы, как платина, палладий, никель и др.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению гидроизомеризации с использованием катализаторов, представляющих собой активный металл, нанесенный на порошок цеолита. При этом в качестве сырья, как правило, используются индивидуальные парафины или их смеси. Относительно небольшое количество исследований посвящено изучению процесса изодепарафинизации реального масляного сырья на формованных катализаторах, близких по своим характеристикам (пористая структура, размер и форма гранул, прочность и др.) к промышленным образцам [7, 10].

В настоящей работе исследованы показатели гранулированных катализаторов на основе цеолита ZSM-23 (Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃)) в процессе изодепарафинизации фракции 280 °С-КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля.

В состав исследованных катализаторов входили: кислотный компонент — цеолит ZSM-23, металлический компонент — платина, связующее — γ -Al₂O₃. Согласно данным [2, 3, 11], ZSM-23 является одним из наиболее эффективных цеолитов в процессе гидроизомеризации *n*-парафинов. Использование платины позволяет получать более активные бифункциональные катализаторы по сравнению с такими металлами, как палладий и никель. Использование в качестве связующего γ -Al₂O₃ обусловлено его доступностью, развитой системой пор, высокими зна-

Герасимов Д.Н. — магистр техники и технологии, науч. сотрудник лаборатории нефтепереработки. Тел.: (495) 730-61-01.
E-mail: gerasimovdn@yrd.ru

Фадеев В.В. — канд. хим. наук, зам. зав. лабораторией нефтепереработки. Тел. тот же. E-mail: fadeevv@yrd.ru

Логинова А.Н. — канд. хим. наук, зав. лабораторией нефтепереработки. Тел. тот же. E-mail: loginovaan@yrd.ru

Лысенко С.В. — д-р хим. наук, советник. Тел. тот же. E-mail: lysenkosv@yrd.ru

чениями удельной площади поверхности, высокой прочностью, термической стабильностью до температур 550—600 °С.

В работе изучено влияние состава катализаторов Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃) и условий проведения процесса на основные показатели изодепарафинизации реального масляного сырья: на температуру текучести и выходы продуктов. Кроме того получены данные, позволяющие сравнить показатели работы катализаторов изодепарафинизации на основе цеолита ZSM-23 и депарафинизации на основе цеолита ZSM-5.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Для приготовления катализаторов использовали цеолиты ZSM-23 и ZSM-5. Мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ для этих цеолитов составляло 45,9 и 50,0 соответственно. В процессе приготовления катализаторов расчетное количество порошка цеолита смешивали с необходимым количеством псевдобемита и растирали в ступке до однородности. После этого к полученной смеси небольшими порциями приливали раствор, состоящий из дистиллированной воды, азотной кислоты (1—5 об.%) и триэтиленгликоля (5—10 об.%). Полученную массу перемешивали до состояния однородной пасты и формовали с помощью лабораторного поршневого экструдера (диаметр фильеры 1,5 мм). Полученные экструдаты сушили при ступенчатом подъеме температуры (60, 80, 110 °С) и выдержке при каждой температуре в течение 2 ч, а затем дробили до гранул длиной 1,5—2,5 мм. Полученные гранулы прокаливали при температуре 550 °С в течение 10 ч в токе воздуха. Прокаленные носители пропитывали раствором H₂PtCl₆ для внесения расчетного количества платины. Состав синтезированных образцов катализаторов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав катализаторов

Номер образца катализатора	Содержание Pt, мас. %	Состав носителя, мас. %		
		ZSM-23	ZSM-5	γ -Al ₂ O ₃
1	0,30	40	—	60
2	0,30	20	—	80
3	0,30	10	—	90
4	0,45	20	—	80
5	0,15	20	—	80
6	0,30	—	40	60

Методы исследований

Образцы катализаторов и цеолитов были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммируемой десорбции (ТПД) аммиака, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов выполняли на приборе X'Pert PRO MPD с использованием излучения CuK α .

Определение пористой структуры образцов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота проводили на приборе ASAP 2020. До начала анализа при остаточном давлении 50 мкм рт. ст. была проведена дегазация: образец нагревали со скоростью 10 °С/мин до 300 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2,5 ч. При обработке результатов анализа и расчете параметров пористой структуры образцов молекулу азота принимали за твердую сферу диаметром 3,86 Å, которая занимает площадь 0,162 нм².

Определение кислотных свойств катализаторов проводили методом термопрограммируемой десорбции аммиака на лабораторной установке ТПД при постоянном токе гелия. Навеску порошкообразного образца помещали на подложку из пористого кварцевого материала в ячейку, представляющую собой полую кварцевую трубку. Образец нагревали до 550 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1,5 ч. Затем температуру снижали до 100 °С и обрабатывали образец смесью гелия и аммиака. Отдув физически сорбированного аммиака проводили при той же температуре и увеличенном токе гелия в течение 1 ч. Затем температуру образца снижали до комнатной. Съемку спектра ТПД проводили при увеличении температуры образца со скоростью 5 °С/мин до 550 °С. Сигнал фиксировали, используя детектор по теплопроводности.

Механическую прочность гранул катализаторов на раздавливание между двумя параллельными пластинами определяли с использованием универсальной настольной испытательной машины для определения механических и физических свойств материалов H5K-S фирмы «Hounsfield Test Equipment».

Температуру текучести сырья и продуктов определяли в соответствии с ASTM D 97. Распределение углеводородов по количеству атомов углерода и содержание *n*-парафинов определяли, исходя из данных газо-жидкостной хроматографии (Wax-анализ). Метод Wax-анализа разработан в аналитической лаборатории ООО «Объединенный центр исследований и разработок» и предназначен для определе-

ния нормальных, *изо*-парафиновых углеводородов и олефинов в смеси. Следует отметить, что в связи со сложным углеводородным составом сырьевой фракции и получаемых продуктов количественное определение содержания *изо*-парафинов исходя из данных Wax-анализа, не представлялось возможным. Косвенным показателем, указывающим на преимущественное протекание реакций гидроизомеризации по сравнению с реакциями гидрокрекинга, является значительное снижение температуры текучести депарафинированных продуктов при высоких значениях выхода. Исходя из этого и на основании литературных данных [3, 8, 11] катализаторы на основе цеолита ZSM-23 могут быть отнесены к классу катализаторов изодепарафинизации.

Методика каталитических испытаний

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке с проточным реактором. Внутренний диаметр реактора — 16 мм, объем — 80 см³. Образец катализатора объемом 10 см³ помещали в центр реактора между двумя слоями кварцевых шаров. В ходе испытаний реактор находился внутри трехзонной электрообогреваемой печи, что обеспечивало изотермический режим работы катализатора. Температуру процесса контролировали с помощью термопары, помещенной в слой катализатора. Давление в системе поддерживали с помощью регулятора давления марки «Tescom», а необходимый расход водорода — с использованием регуляторов расхода газа фирмы «Brooks». Расход сырья контролировали с помощью аналитических весов фирмы «Mettler Toledo».

Перед проведением испытаний загруженный в реактор катализатор восстанавливали в токе водорода при ступенчатом подъеме температуры до 250 и 450 °С с выдержкой на каждой ступени в течение 1 и 3 ч соответственно. После стадии восстановления реактор охлаждали до первой рабочей температуры и начинали проведение испытаний, подавая сырье и водород с заданными расходами. При каждой рабочей температуре через 1 ч после подачи сырья отбирали промежуточную (неанализируемую) пробу, после чего проводили накопление целевой пробы в течение 3 ч.

Влияние состава катализатора на показатели процесса изучали при следующих условиях: давление — 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья (v) — 1,5 ч⁻¹, соотношение водород/сырье — 500/1 нл/л, температурный диапазон — 220—400 °С. При изучении влияния условий проведения реакции на пока-

затели процесса давление изменяли в пределах 1,0—3,0 МПа, значение v — 0,5—3,0 ч⁻¹. В качестве сырья использовали фракцию 280 °С-КК, выделенную из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля.

Все полученные в ходе каталитических испытаний продукты изодепарафинизации подвергали стабилизации с целью отделения легких углеводородов. Стабилизацию проводили на ротормном вакуумном испарителе в течение 1 ч при температуре 95 °С и остаточном давлении 1 мбар.

Каталитические свойства образцов характеризовали выходом депарафинированных продуктов и значением депрессии температуры текучести продуктов (далее — депрессии). Под депрессией подразумевали разницу между температурами текучести сырья и продукта процесса изодепарафинизации. Выход депарафинированных продуктов (β , мас.%) рассчитывали по формуле

$$\beta = [M_{с.п}/M_{п.с}] \cdot 100 \%,$$

где $M_{с.п}$ — масса стабильного продукта, г; $M_{п.с}$ — масса поданного сырья, г.

Результаты и их обсуждение

Анализ сырья

По данным Wax-анализа, в сырьевой фракции 280 °С-КК присутствовали углеводороды с числом атомов углерода 15—33; содержание *n*-парафинов в сырье составляло около 30 мас.%. Некоторые физико-химические характеристики исходного сырья представлены в табл. 2.

Охарактеризование катализаторов

Дифрактограммы цеолитов, связующего (γ -Al₂O₃) и платиновых катализаторов на их основе приведены на рис. 1. Результаты анализа (с использованием базы данных pdf-2) показали, что образцы цеолитов ZSM-5 и ZSM-23 не содержат примесных кристаллических фаз, а катализаторы представляют собой смесь двух кристаллических фаз — цеолита и γ -Al₂O₃.

Из данных ТПД аммиака для образцов цеолитов, γ -Al₂O₃, и катализаторов (рис. 2, 3) следует, что все образцы содержат два типа кислотных центров: слабые — с максимумом десорбции при температуре около 200 °С и сильные — с максимумом около 400 °С. Цеолиты ZSM-5 и ZSM-23 близки как по количеству, так и по силе кислотных центров, тогда как γ -Al₂O₃ отличается меньшим количеством как слабых, так и сильных кислотных центров. Для ка-

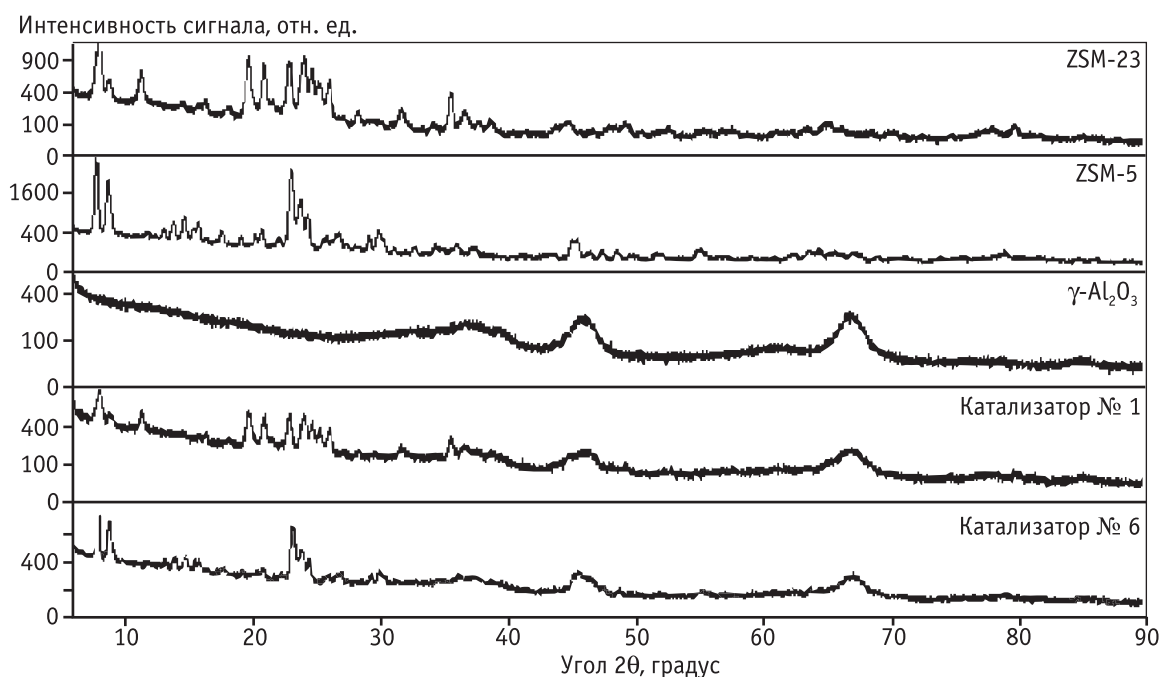


Рис. 1. Дифрактограммы образцов цеолитов, связующего ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и катализаторов на их основе

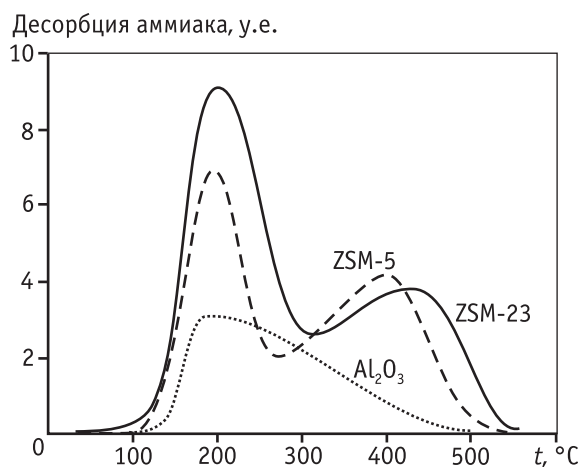


Рис. 2. Спектры ТПД аммиака для образцов цеолитов (ZSM-5 и ZSM-23) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

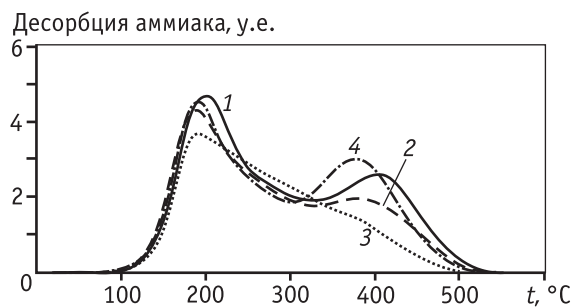


Рис. 3. Спектры ТПД аммиака для образцов катализаторов: 1 – катализатор № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 6

катализаторов на основе цеолита ZSM-23 общее количество кислотных центров уменьшается в ряду катализаторов № 1 > № 2 > № 3. В этой же последовательности снижается и содержание цеолита в катализаторах. Спектры ТПД для образцов катализаторов № 1 (на основе ZSM-23) и № 6 (на основе ZSM-5) близки.

Показатели пористости структуры образцов катализаторов, цеолитов и связующего, а также значения механической прочности гранул катализаторов представлены в табл. 3. Цеолит ZSM-5 по сравнению с ZSM-23 характеризуется в несколько раз большей удельной площадью поверхности и большим количеством микропор. Образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет очень малое количество микропор и большую площадь поверхности, что указывает на развитую систему мезопор. Образцы катализаторов, представляющие собой смесь одного из цеолитов и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладают развитой поверхностью и высокой механической прочностью.

Результаты каталитических испытаний

Влияние содержания цеолита ZSM-23 и платины в образцах катализаторов на показатели процесса изодепарафинизации

Влияние содержания цеолита ZSM-23. Увеличение содержания цеолита ZSM-23 в образцах катализаторов с одинаковым содержанием Pt (0,30 мас.%)

Таблица 2

Физико-химические свойства фракции 280 °С-КК

Показатель	Результат измерения	Метод измерения
Вязкость кинематическая, мм ² /с при температуре:		ASTM 445
20 °С	16,5	
40 °С	8,4	
50 °С	6,4	
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	0,008	ГОСТ 5985
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствуют	ГОСТ 6307
Содержание механических примесей, %	Отсутствуют	ГОСТ 6370
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	146,5	ASTM D 93
Температура текучести, °С	12	ASTM D 97
Содержание азота, ppm	Отсутствует	ASTM 5823
Содержание серы, ppm	Отсутствует	ASTM 3120
Содержание ароматических углеводородов, мас. %	0,2	IP 391/95
Плотность, кг/м ³	841,2	ГОСТ 3900
Фракционный состав, °С:		
НК (начало кипения)	236	
5 %	268	
10 %	282	
20 %	301	
30 %	314	
40 %	329	ASTM D 2887
50 %	344	
60 %	355	
70 %	369	
80 %	383	
90 %	398	
95 %	411	
Цвет	<0,5	ASTM 1500

приводит к снижению выходов депарафинированных продуктов (рис. 4, а) и росту активности образцов, о чем свидетельствует тот факт, что для получения одних и тех же значений депрессии требовались более низкие температуры процесса (рис. 4, б).

Для оценки показателей процесса изодепарафинизации на сравниваемых катализаторах использовали такой критерий эффективности, как соотношение депрессии и выхода депарафинированного

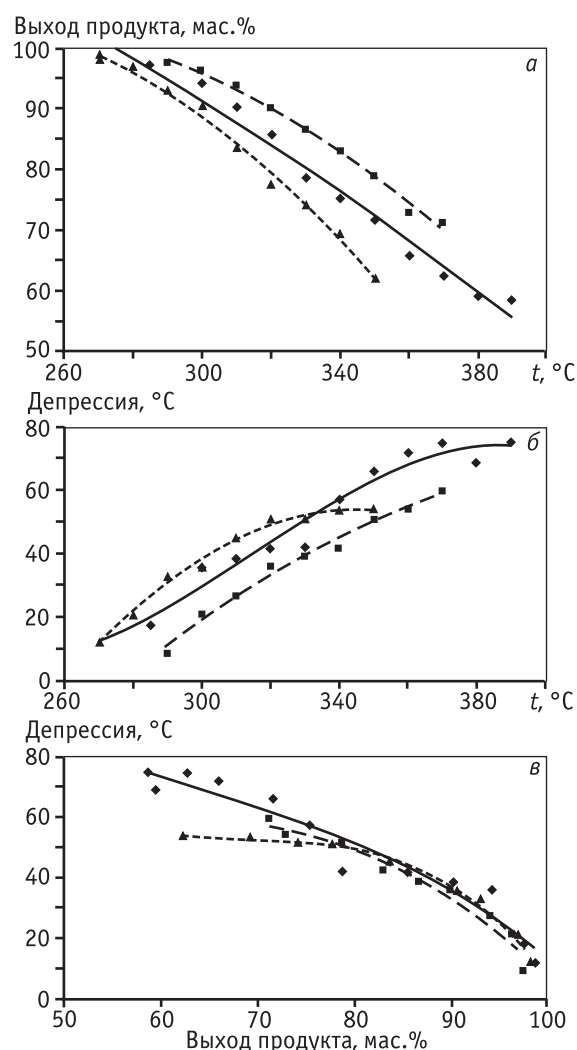


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры и соотношение депрессия/выход продукта (в) в реакции изодепарафинизации для катализаторов с содержанием ZSM-23, мас. %: 40 – № 1 (▲); 20 – № 2 (◆); 10 – № 3 (■). Условия реакции: 3,0 МПа, $v = 1,5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

продукта. Как видно из графиков, представленных на рис. 4, в, при получении продуктов со значениями депрессии менее 48 °С, эффективность сравниваемых катализаторов практически одинакова.

При получении продуктов с более низкой температурой текучести (с депрессией более 48 °С) наиболее высокие выходы получены на катализаторе № 2 (20 мас. % ZSM-23), наименьшие — на катализаторе № 1 (40 мас. % ZSM-23).

Влияние содержания платины. При одинаковом содержании цеолита ZSM-23 (20 мас. %) увеличение содержания платины в катализаторах от 0,15 до 0,30 мас. % практически не сказалось на выходе де-

Таблица 3

Показатели пористости структуры и значения механической прочности цеолитов, связующего (γ - Al_2O_3) и платиновых катализаторов

Образец	Площадь поверхности по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Площадь поверхности микропор, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Механическая прочность гранул на раздавливание, кгс/гранула
ZSM-23	107,6	0,19	58,0	0,03	–
ZSM-5	380,8	0,22	285,2	0,13	–
γ - Al_2O_3	231,7	0,43	5,0	0,00	–
Катализатор № 1	197,7	0,37	30,4	0,01	5,4
Катализатор № 2	200,0	0,39	14,6	0,01	5,2
Катализатор № 3	224,1	0,39	5,4	0,01	4,8
Катализатор № 6	278,4	0,37	100,0	0,05	5,0

парафинированных продуктов, но обеспечило получение продуктов с более низкой температурой текучести (рис. 5, а, б). Повышение содержания платины от 0,30 до 0,45 мас.% привело к некоторому снижению выхода продуктов, при этом значения депрессии практически не изменились. По эффективности в процессе изодепарафинизации, оцениваемой по соотношению депрессии и выхода продуктов, катализаторы № 2, 4, 5 различались мало.

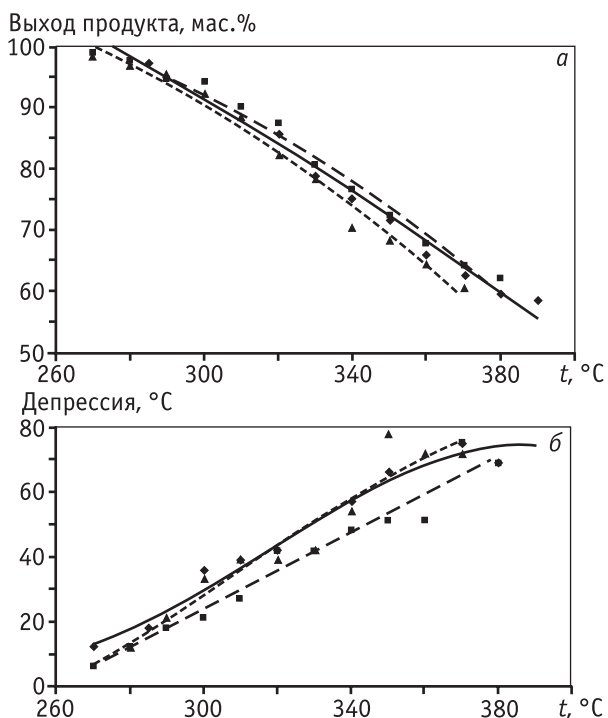


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры в реакции изодепарафинизации для катализаторов с содержанием Pt, мас. %: 0,30 – № 2 (◆); 0,45 – № 4 (▲); 0,15 – № 5 (■). Условия реакции: 3,0 МПа, $\nu = 1,5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

Из всех сравниваемых образцов, различавшихся содержанием цеолита ZSM-23 и платины, наибольшую эффективность в процессе изодепарафинизации показал катализатор № 2. Этот результат можно объяснить тем, что содержание платины 0,30 мас.% при содержании 20 мас.% цеолита ZSM-23 обеспечивает оптимальный баланс кислотных и металлических центров катализатора.

Влияние условий проведения процесса на показатели изодепарафинизации

Снижение давления при изодепарафинизации от 3,0 до 1,0 МПа привело к увеличению выхода продуктов (рис. 6, а). Кроме того, при температурах выше 330 °C снижение давления способствовало получению продуктов с более низкой температурой текучести (рис. 6, б). Таким образом, более низкое давление позволяет получать продукты с одинаковыми значениями температуры текучести с большим выходом, т.е. согласно выбранному критерию эффективности благоприятно сказывается на показателях процесса изодепарафинизации (рис. 6, в).

Считается, что первой стадией гидроизомеризации *n*-парафинов является их дегидрирование до олефинов на металлических центрах катализатора. Далее образующиеся олефины протонируются до карбокатионов и изомеризуются на кислотных центрах катализатора [8]. Исходя из этих положений, полученные зависимости можно объяснить тем, что снижение давления облегчает протекание реакций дегидрирования *n*-парафинов сырья до олефинов, увеличивая таким образом скорость протекания процесса гидроизомеризации.

Увеличение значения ν привело к снижению глубины протекания процесса, что выражалось в более

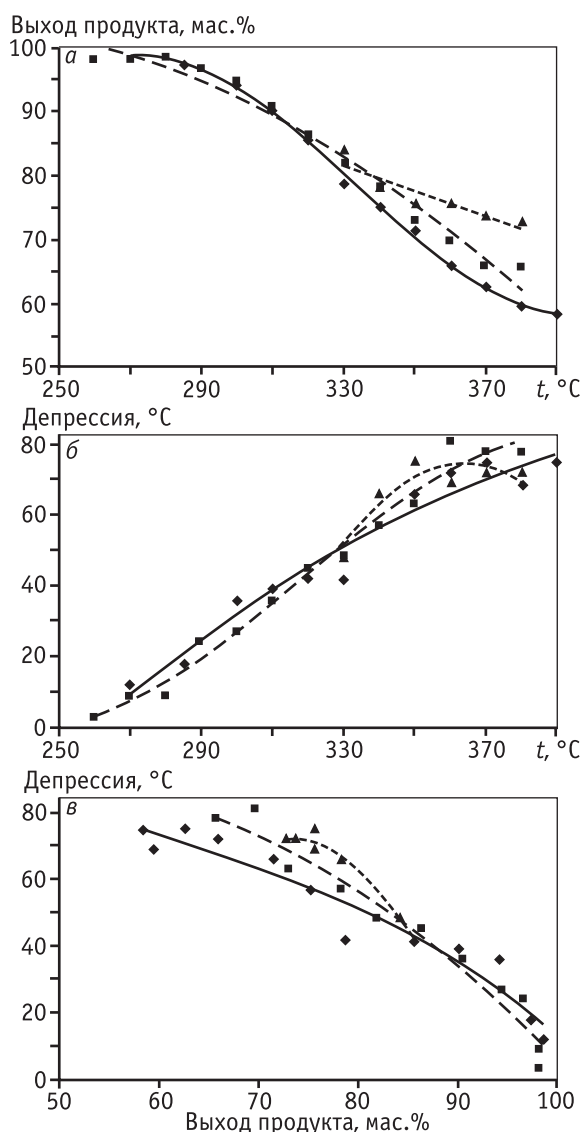


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры и соотношение депрессия/выход продукта (в) в реакции изодепарафинизации для катализатора № 2 при давлениях, МПа: 1,0 ($\blacktriangle$); 2,0 ($\blacksquare$); 3,0 ($\blacklozenge$). Условия реакции: $\nu = 1,5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

высоком выходе продуктов и меньших значениях депрессии (рис. 7, а, б).

Исходя из зависимостей, представленных на рис. 7, в, можно констатировать, что увеличение ν с 1,5 до $3,0 \text{ ч}^{-1}$, хотя и сдвинуло процесс изодепарафинизации в область более высоких температур, практически не сказалось на соотношении депрессии и выхода депарафинированного продукта. Уменьшение ν с 1,5 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ привело к явному ухудшению этого соотношения и снижению эффективности процесса изодепарафинизации. Это может быть связано с тем, что более низкие значения ν эквива-

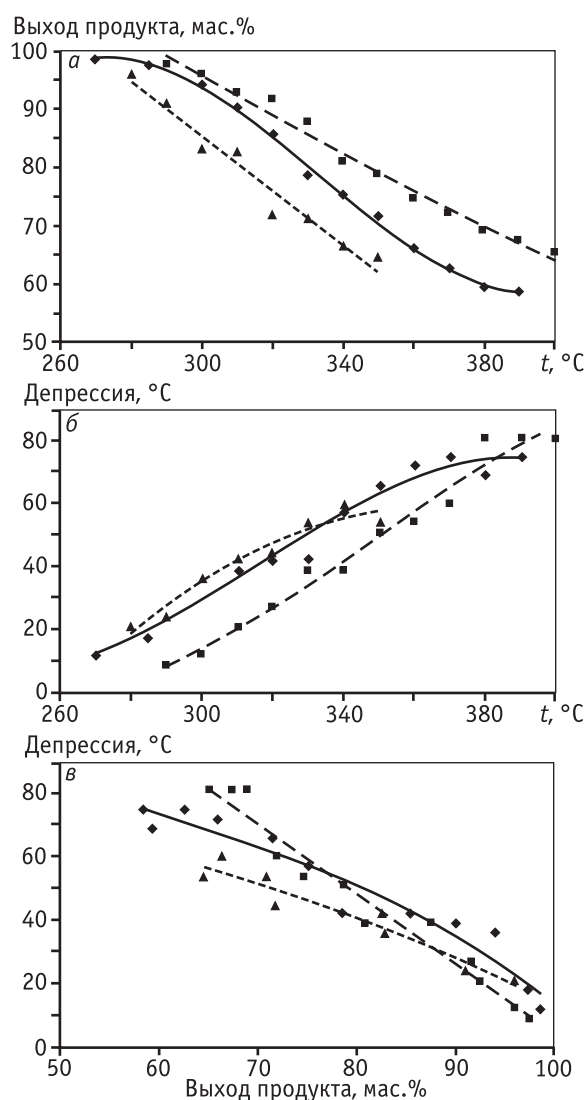


Рис. 7. Зависимость выхода продуктов (а) и депрессии (б) от температуры и соотношение депрессия/выход продукта (в) в реакции изодепарафинизации для катализатора № 2 при объемной скорости подачи сырья, ч^{-1} : 0,5 ($\blacktriangle$); 1,5 ($\blacklozenge$); 3,0 ($\blacksquare$). Условия реакции: 3,0 МПа, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500/1 \text{ нл/л}$

лентны более высоким значениям времени контакта сырья с катализатором, которые могли привести к большей доле побочных реакций гидрокрекинга.

Сравнение показателей катализаторов на основе цеолитов ZSM-23 и ZSM-5

Как видно из данных, представленных в табл. 4, одинаковые значения температуры текучести были достигнуты на катализаторе № 6, содержащем цеолит ZSM-5, при значительно более низких температурах процесса, чем на катализаторах № 1—3, содержащих цеолит ZSM-23. При этом, по данным

Таблица 4

Показатели работы катализаторов на основе цеолитов ZSM-23 (№ 1–3) и ZSM-5 (№ 6)

Катализатор	Температура опыта, °C	Депарафинированный продукт		
		Выход, мас. %	Температура текучести, °C	Депрессия температуры текучести, °C
№ 1	300	90,5	–24	36
	340	69,2	–42	54
	350	62,1	–42	54
№ 2	300	94,1	–24	36
	340	75,2	–45	57
	350	71,5	–54	66
№ 3	320	89,8	–24	36
	360	72,9	–42	54
	370	71,1	–48	60
№ 6	230	79,1	–27	39
	240	71,8	–42	54
	245	69,1	–57	69

ТПД аммиака, сила и количество кислотных центров на поверхности этих цеолитов различались мало. Можно предположить, что столь значительное различие температурных диапазонов работы катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 и ZSM-23 связано с разницей в их структуре.

Следует отметить, что промышленный катализатор депарафинизации СГК-5 на основе цеолита ЦВМ, являющегося структурным аналогом ZSM-5, обеспечивает получение продуктов с температурой текучести –45 °C с выходом около 70 мас.%, что близко к показателям, полученным на лабораторном катализаторе № 6.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что катализаторы изодепарафинизации на основе цеолита ZSM-23 позволяют получать депарафинированные продукты с более высоким выходом, чем катализаторы депарафинизации на основе цеолита ZSM-5 до значений температуры текучести продуктов около –42 °C. При получении более низкозастывающих продуктов значения выхода для катализаторов на основе цеолитов ZSM-23 и ZSM-5 близки.

Подобная зависимость может быть обусловлена тем, что для получения низкозастывающих продуктов требуется высокая степень конверсии *n*-парафинов сырья, достигаемая повышением температуры в реакционной зоне. При повышении температуры селективность катализаторов на основе ZSM-23 по отношению к реакциям гидроизомеризации резко

снижается и начинают преобладать реакции гидрокрекинга, приводящие к существенному уменьшению выхода целевого продукта.

Выводы

1. Изучено влияние состава гранулированных катализаторов Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃) на показатели процесса изодепарафинизации масляной фракции 280 °C-КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля. Показано, что наиболее высокий выход продуктов с одинаковыми значениями температур текучести получен на катализаторе, содержащем 0,30 мас.% платины, нанесенной на носитель, состоящий из 20 мас.% цеолита ZSM-23 и 80 мас.% γ -Al₂O₃.

2. Катализаторы изодепарафинизации на основе цеолита ZSM-23 позволяют получать более высокий выход депарафинированных продуктов по сравнению с лабораторными и промышленными образцами катализаторов депарафинизации на основе цеолита ZSM-5 до значений температуры текучести около –42 °C. Такие температуры текучести характерны для базовых масел, из чего следует, что катализаторы Pt/(ZSM-23— γ -Al₂O₃) могут быть эффективны при получении именно этого типа продуктов.

Литература

1. Lynch T.R. Process chemistry of lubricant base stocks. Misisauga: CRC Press, 2008.
2. Schenk M. Shape selectivity in zeolites. Department of Chemical Engineering. Faculty of Science. University of Amsterdam, 2003.
3. Deldari H. // Applied Catalysis A. 2005. Vol. 293. P. 1–10.
4. Me'riaudeau P., Tuan V.A., Lefebvre F., Nghiem V.T., Nacache C. // Microporous and Mesoporous Materials. 1998. Vol. 26. P. 161–173.
5. Zhang S., Chen S-L, Dong P. // Catalysis Letters. 2010. Vol. 136. P. 126–133.
6. Fan Y., Xiao H., Shi G., Liu H., Bao X. // Journal of Catalysis. 2012. Vol. 285. P. 251–259.
7. Walendziewski J., Pniak B. // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 250. P. 39–47.
8. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Edition. WILEY-VCH, 2008.
9. Choudhury I.R., Hayasaka K., Thybaut J.W., Laxmi Narasimhan C.S., Denayer J.F., Martens J.A., Marin G.B. // Journal of Catalysis. 2012. Vol. 290. P. 165–176.

10. Muñoz Arroyo J.A., Martens G.G., Froment G.F., Marin G.B., Jacobs P.A., Martens J.A. // Applied Catalysis A: General. 2000. Vol. 192. P. 9—22.
11. Huybrechts W., Vanbutsele G., Houthoofda K.J., Bertin-champs F., Laxmi Narasimhan C.S. etc. // Catalysis Letters. 2005. Vol. 100. P. 235—242.
12. Kikhtyanin O.V., Toktarev A.V., Ayupov A.B., Echevsky G.V. // Applied Catalysis A: General. 2010. Vol. 378. P. 96—106.

УДК 662.61

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ БЕСПЛАМЕННЫХ ГОРЕЛОК НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ

© 2013 г. **Д.Л. Астановский,**
Л.З. Астановский,
П.В. Кустов

ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ», г. Москва

Введение

Большое разнообразие потребителей тепловой энергии и видов сжигаемого топлива, а также различные требования к температуре теплоносителей, технологии сжигания топлива, энергосбережению и защите окружающей среды вызывают необходимость индивидуального подхода к выбору камер сгорания топлива (горелок).

Традиционно применяемые горелки для сжигания топлива и теплообменные аппараты для утилизации тепловой энергии по ряду причин не могут в значительной мере решить вопросы энергосбережения и защиты окружающей среды.

Как правило, отходящий дымовой газ от разных потребителей тепловой энергии имеет температуру 140—200 °С и выше [1, 2]. Огромное количество сбрасываемого в окружающую среду дымового газа приводит к большим потерям тепловой энергии.

Сжигание топлива в факельных и другого типа горелках при температуре, превышающей 1100—1200 °С, вызывает образование значительного количества CO, NO_x и, кроме того, не обеспечивает полного сжигания топлива; в результате большое количество

вредных компонентов выбрасывается с отходящими дымовыми газами в окружающую среду [1—3].

Для целого ряда потребителей тепла, таких как газовые турбины, трубчатые печи, каталитические реакторы, подогреватели нефтепродуктов и др., имеет место ограничение температуры дымового газа (продуктов сгорания), поступающего на теплоиспользование. Это ограничение обусловлено, главным образом, жаропрочностью применяемых материалов и особенностями технологических процессов, как например коксообразование при подогреве нефтепродуктов и др.

Как правило, понижение температуры продуктов сгорания, используемых в качестве теплоносителя, осуществляют путем подачи избыточного воздуха на горение [2]. В процессе сжигания топлива независимо от коэффициента избытка воздуха для окисления потребляется только стехиометрическое количество подаваемого воздуха, а остальная его часть идет на разбавление продуктов сгорания. При этом адиабатическая температура горения в факеле горелки (до разбавления) остается высокой и составляет 1800—2100 °С в зависимости от вида сжигаемого топлива, что приводит к образованию большого количества вредных компонентов (CO и NO_x) в продуктах сгорания [3]. Чем больше коэффициент избытка воздуха, тем больше количество сбрасываемого в окружающую среду горячего дымового газа,

Астановский Д.Л. – канд. техн. наук, президент ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ». Тел.: (495) 718-81-96. E-mail: da2707@mail.ru

Астановский Л.З. – вице-президент той же организации. Тел. тот же. E-mail: femoscow@mail.ru

Кустов П.В. – нач. конструктор. отд. той же организации. Тел. тот же. E-mail: femoscow@mail.ru

и это приводит к увеличению потребления топлива, тепловых потерь и снижению КПД установки.

Факельные горелки, как правило, имеют ограничения по температуре поступающего на них воздуха, что в ряде случаев не позволяет в полной мере утилизировать тепло отходящих дымовых газов.

Разработанные в настоящее время каталитические горелки имеют ограничения по температуре получаемого теплоносителя (не более 1000 °С) [3–5].

Традиционно для каталитического сжигания топлива перед подачей газовой смеси на катализатор воздух и топливо смешивают в смесителях [4, 5]. При этом образуется взрывоопасная смесь, которая может воспламениться до поступления в слой катализатора.

Используемые в настоящее время пластинчатые, кожухотрубные и другие виды рекуператоров тепла отходящего дымового газа, в том числе для подогрева воздуха, теплофикационной воды и др. [2, 6], громоздки и недостаточно надежны при эксплуатации. Их применение ограничено расходом газовых потоков в одном аппарате и температурой использования.

В кожухотрубных и пластинчатых теплообменных аппаратах имеет место неравномерное распределение теплообменных сред по теплообменным поверхностям. В результате образуются застойные зоны и температурные перекосы, вызывающие повышенные механические напряжения в сварных швах и основном металле элементов конструкции теплообменных аппаратов, что приводит к их разрушению. Высокие механические напряжения ускоряют разрушающее действие коррозии. Возникает необходимость применять кожухотрубные аппараты с компенсатором на корпусе, с U-образными теплообменными трубками, с «плавающими» трубными досками и т.д. Как правило, такие аппараты металлоемки и имеют повышенное гидравлическое сопротивление.

Таким образом, основные потери тепла связаны с большим избытком воздуха, подаваемого на горение, высокой температурой отходящих дымовых газов и недоокислением части подаваемого топлива. Повышение эффективности сжигания топлива прежде всего связано с решением этих проблем.

Новые технические решения

ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» созданы беспламенные горелки [7, 8] и теплообменные аппараты принципиально новой конструкции [9, 10], на основе которых разработана технология эффективного

сжигания топлива с глубокой рекуперацией тепла отходящих дымовых газов и поддержанием заданной адиабатической температуры горения [7, 8, 11].

Схема беспламенной горелки конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] представлена на рис. 1.

В верхней части горелки концентрично установлены две перфорированные обечайки, кольцеобразное пространство между которыми заполнено зернистым материалом (катализатором). В зернистом слое установлены спиралеобразные перегородки, обеспечивающие равномерное распределение окислителя и топлива по спиралеобразным каналам от периферии к центру. В начале каждого спиралеобразного канала размещены перфорированные трубки, через которые в зернистый слой подается топливо. Смешение топлива с окислителем и его окисление осуществляются в зернистом слое.

В отличие от традиционно применяемых каталитических горелок, в которых воздух и топливо перед подачей газовой смеси на катализатор смешивают в смесителях, в горелке новой конструкции смешение топлива и окислителя осуществляется в зернистом слое катализатора. Такое техническое решение обеспечивает полную безопасность при экс-

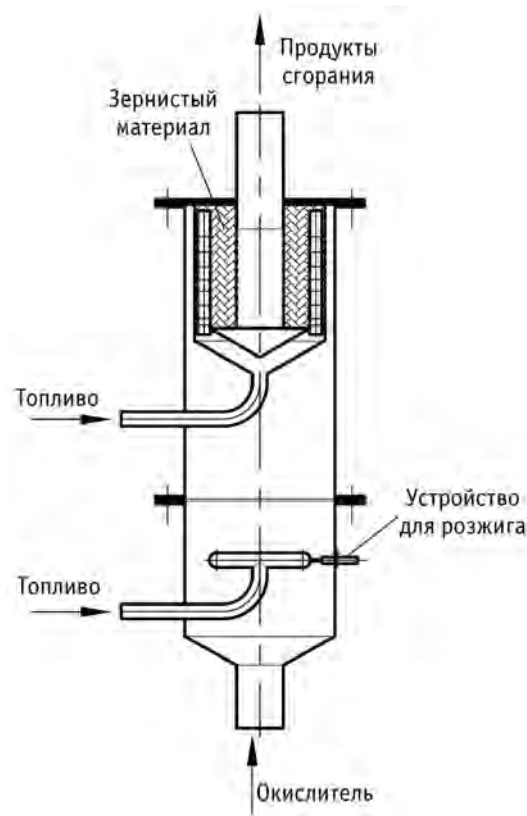


Рис. 1. Схема беспламенной горелки новой конструкции

плуатации и исключает возможность образования взрывоопасной газовой смеси.

Конструкция беспламенной горелки предусматривает предварительный разогрев зернистого материала (катализатора) факельной горелкой до температуры 500—600 °С. Для этой цели в нижней части горелки размещена факельная горелка с запальным устройством для розжига. Топливо (природный газ или другое) подается через боковые патрубки раздельно для факельной и каталитической горелок. Продукты сгорания при розжиге факельной горелки проходят через зернистый слой, нагревая его при этом до температуры начала окисления топлива.

После разогрева зернистого материала отключается подача топлива на факельную горелку и открывается подача топлива на каталитическую горелку. Окислитель поступает через нижний патрубок и, пройдя по кольцевому зазору, через наружную перфорированную обечайку подается в зернистый слой. Топливо подается через боковой патрубок, равномерно распределяется по перфорированным трубкам и поступает в спиралеобразные каналы, заполненные катализатором. При этом в зернистом слое катализатора происходит смешение топлива с окислителем и процесс окисления. Продукты сгорания выходят через внутреннюю перфорированную обечайку и через верхний патрубок направляются потребителю для использования тепла.

Такая конструкция каталитической камеры сгорания обеспечивает беспламенное горение даже бедных топливных смесей. При этом продукты сгорания имеют одинаковую температуру по всему объему. Количество воздуха, подаваемого в горелку, соответствует стехиометрическому или близкому к нему количеству, необходимому для полного сгорания топлива. Коэффициент избытка воздуха при этом равен 1,00—1,05.



Рис. 2. Катализатор окисления углеводородов

В горелку был загружен разработанный ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» экструдированный катализатор окисления углеводородов цилиндрической формы, представляющий собой носитель, изготовленный из глинозема, с нанесенным на него оксидом никеля NiO (рис. 2).

При разработке катализатора окисления углеводородов за основу был взят промышленный катализатор (см. таблицу) паровоздушной конверсии природного газа, который в течение длительного времени (4—5 лет) непрерывно работает при температуре 1000—1300 °С (в лобовом слое) в установках производства аммиака [2].

Созданные ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» теплообменные аппараты радиально-спирального типа (рис. 3) успешно эксплуатируются в России и за рубежом в энергетике, химической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности в ка-

Характеристика катализатора окисления углеводородов

Наименование	Значение
Диаметр гранул, мм	1,3
Высота гранул, мм	2,0–6,0
Механическая прочность, кг/мм ²	2,8
Насыпная плотность, г/см ³	1,46
Доля оксида никеля, мас. %	9,0
Удельная поверхность гранулы, см ² /см ³	31,8

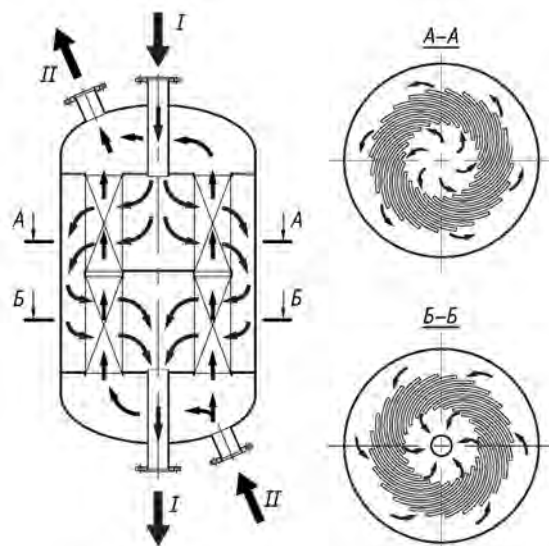


Рис. 3. Теплообменный аппарат радиально-спирального типа конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»: I и II – первый и второй теплоносители соответственно

честве подогревателей, охладителей, конденсаторов, аппаратов воздушного охлаждения, рекуператоров тепла дымовых газов для подогрева воздуха, подаваемого в горелки, котлов-утилизаторов и т.д. [7, 8].

Теплообменный аппарат новой конструкции представляет собой цилиндрический корпус, в котором вдоль оси установлены теплообменные блоки с теплообменными поверхностями, сформированными из теплообменных элементов, образующими щелевые каналы для потоков теплообменных сред — радиально-спиральные и аксиальные. В сечении, перпендикулярном оси аппарата, теплообменные элементы, формирующие теплообменную поверхность, имеют форму спирали Архимеда.

Теплообменные элементы аппаратов конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] полностью исключают проблемы, связанные с термическими расширениями, не имеют местных концентраций напряжений ни в основном металле, ни в сварных швах и могут быть успешно использованы при требуемом перепаде давлений и температур теплообменных сред, при глубоком вакууме и высоком давлении, в широком диапазоне температур. Температура применения зависит только от материалов, использованных для изготовления теплообменных элементов и корпуса аппарата.

Теплообменные аппараты новой конструкции компактны, имеют максимальную удельную поверхность теплообмена в единице объема цилиндрического аппарата и позволяют проводить процесс теплообмена газовых и жидкостных потоков практически любой требуемой производительности в одном аппарате в широком диапазоне перепадов давлений и температур теплообменных сред. По сравнению с традиционно применяемыми аппаратами эти аппараты имеют практически идеальное равномерное распределение теплообменных сред по щелевым каналам. Благодаря этому, как показал длительный опыт их эксплуатации (более 5 лет), исключается образование застойных зон, а также выпадение солей жесткости (накипи) на теплообменной поверхности.

На рис. 4 приведен вариант принципиальной схемы эффективного сжигания топлива с утилизацией тепла отходящих дымовых газов и поддержанием заданной адиабатической температуры горения.

Природный газ (или другое топливо) и воздух с добавленной к нему частью отходящего дымового газа, предварительно нагретые дымовым газом, выходящим из приемника тепла, поступают на горелку, где происходит горение топлива. Заданная адиабатическая температура горения топлива (не более 1200 °C)

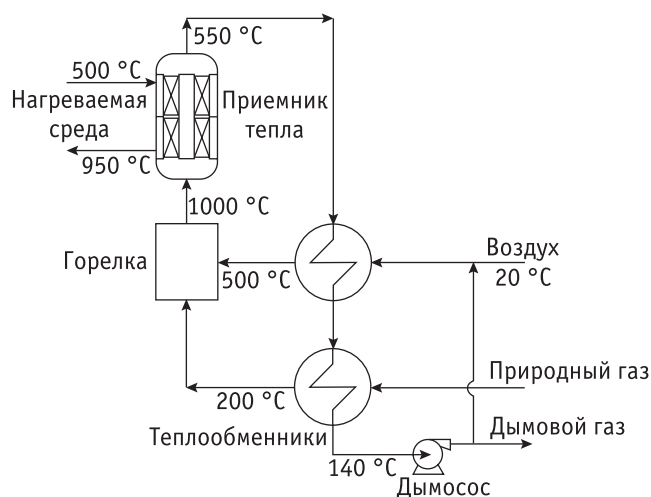


Рис. 4. Вариант принципиальной схемы эффективного сжигания топлива

поддерживается количеством рециркулирующего дымового газа. Дымовой газ после горелки направляется в приемник тепла, где охлаждается, отдавая тепло потребителю, после чего проходит последовательно подогреватели окислителя и топлива. Охлажденный дымовой газ частично подмешивается к воздуху, и оставшаяся его часть сбрасывается в атмосферу.

В разработанной технологии эффективного сжигания топлива требуемая адиабатическая температура горения обеспечивается дозированием дымовых газов в воздух, подаваемый на горелку. Беспламенная горелка конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] может эффективно работать при низком содержании углеводородов в топливно-воздушных смесях и при подаче практически стехиометрического количества воздуха, необходимого для полного сжигания топлива. Разбавление воздуха дымовым газом приводит к снижению концентрации кислорода в окислителе (смесь воздуха с дымовым газом), что в свою очередь снижает адиабатическую температуру горения топлива. Чем ниже концентрация кислорода в окислителе, тем ниже адиабатическая температура горения топлива. Таким образом, регулируя количество подмешиваемого в воздух дымового газа, можно регулировать и поддерживать требуемую адиабатическую температуру сгорания топлива.

Сжигание топлива при адиабатической температуре горения не выше 1200 °C практически исключает в отходящих дымовых газах CO и NO_x [8].

При этом глубокая рекуперация тепла отходящих дымовых газов обеспечивает уменьшение расхода топлива, количества отходящих дымовых газов и вредных выбросов (CO, NO_x) в окружающую среду.

Экспериментальные исследования

Испытания горелки новой конструкции проводили на экспериментальном стенде (рис. 5).

Расход топлива (природного газа) измеряли расходомером топлива NPM-G4, расход окислителя (смеси воздуха с азотом) — ротаметром РС 7. Количество несгоревших углеводородов, концентрации O_2 , CO и NO_x в продуктах сгорания, а также температуру дымовых газов определяли на выходе из горелки портативным анализатором дымовых газов Testo 350XL. Аэродинамическое сопротивление зернистого слоя измеряли U-образным манометром.

Результаты испытаний показали, что конструкция горелки обеспечивает устойчивое бесшумное, беспламенное горение топлива в зернистом слое катализатора в диапазоне адиабатических температур горения топлива 600—1200 °C. Прочность гранул катализатора после проведенных испытаний не изменилась и составила 2,8 кг/мм². Сжигание топлива проводили при коэффициенте избытка воздуха, равном 1,00—1,05.

При повышении адиабатической температуры горения топлива от 600 до 1200 °C содержание несгоревших углеводородов снижалось. Влияние объемной скорости на содержание несгоревших углеводородов

Рис. 5. Схема экспериментального стенда:

1 – горелка; 2 – расходомер окислителя; 3 – расходомер топлива; 4 – воздухоподувка; 5, 6 – регулировочные вентили

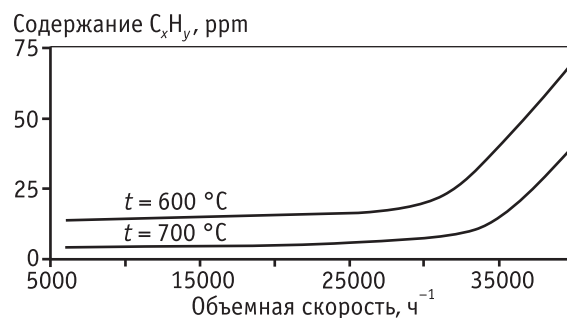
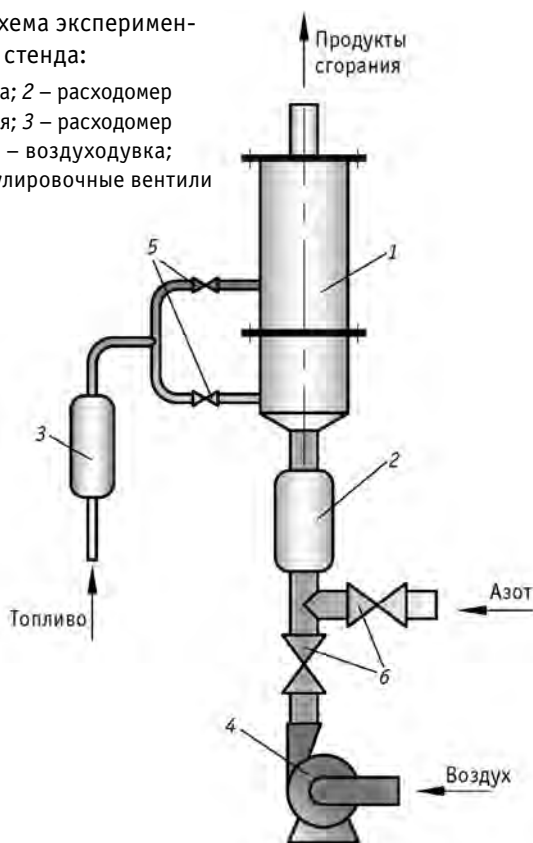


Рис. 6. Зависимость остаточного содержания углеводородов в продуктах сгорания от объемной скорости и температуры горения топлива

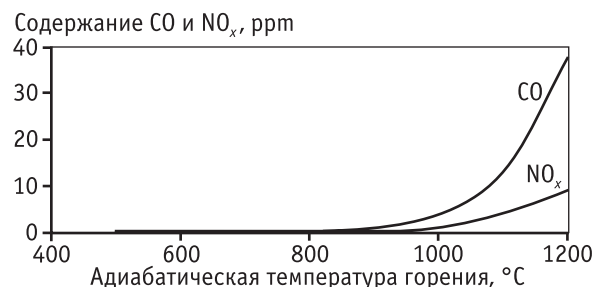


Рис. 7. Зависимость содержания CO и NO_x в продуктах сгорания от адиабатической температуры горения топлива

в продуктах сгорания показано на рис. 6. При температурах выше 800 °C в диапазоне объемных скоростей 5000—40000 ч⁻¹ несгоревшие углеводороды в продуктах сгорания практически отсутствовали.

На рис. 7 показана зависимость содержания CO и NO_x в продуктах сгорания от адиабатической температуры горения топлива. При адиабатических температурах горения 800—900 °C и менее содержание CO и NO_x в продуктах сгорания практически равно нулю. При температуре 1100 °C и более наблюдалось увеличение их концентрации, но даже при этих температурах содержание CO и NO_x в продуктах сгорания более чем на порядок ниже, чем в факельных горелках [1].

Зависимость аэродинамического сопротивления зернистого слоя горелки от расхода топливно-воздушной смеси и адиабатической температуры сгорания топлива показана на рис. 8.

Результаты исследования подтвердили возможность поддержания адиабатической температуры горения топлива в диапазоне 600—1200 °C путем разбавления воздуха, подаваемого в горелку, инертным газом. Наиболее эффективно горелка новой конструкции может быть применена в технологических процессах при использовании в качестве инертного газа продуктов сгорания и подогреве окислителя и топлива отходящим дымовым газом.

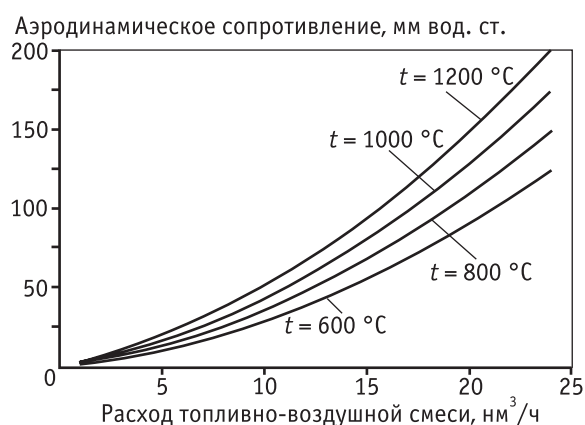


Рис. 8. Зависимость аэродинамического сопротивления слоя катализатора горелки от расхода топливно-воздушной смеси и адиабатической температуры горения топлива

В каждом конкретном случае при разработке промышленных беспламенных горелок новой конструкции характеристики горелки будут определяться типом, размерами и формой применяемого катализатора, видом топлива, требуемой температурой продуктов сгорания (теплоносителя), допустимым аэродинамическим сопротивлением и др.

Выводы

Применение беспламенных горелок для окисления углеводородов и теплообменных аппаратов нового поколения для рекуперации тепла отходящих дымовых газов, а также применение способа эффективного сжигания топлива «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»®, позволяющего поддерживать заданную адиабатическую температуру горения топлива, обеспечивает требуемую температуру продуктов сгорания перед потребителем тепловой энергии.

За счет утилизации низкопотенциального тепла отходящих дымовых газов и практически полного исключения подачи в горелку избыточного воздуха обеспечивается значительное сокращение потребления топлива. Сжигание топлива при адиабатической температуре горения не выше 1200 °C практически исключает в отходящих дымовых газах CO и NO_x.

Созданные беспламенная горелка и теплообменные аппараты нового поколения, а также технология эффективного сжигания топлива позволяют в значительной мере решить вопросы энергосбережения и защиты окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по государственному контракту от 05.04.11 г. № 16.513.11.3012.

Литература

1. Винтовкин А.А., Ладыгичев М.Г., Гусовский В.Л., Калинова Т.В. Горелочные устройства промышленных печей и топок (Конструкции и технические характеристики): Справочник. М.: Интермет Инжиниринг, 1999. 560 с.: ил.
2. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. 2-е изд. М.: Химия, 1986. 512 с.: ил.
3. Раяк М.Б., Бернер Г.Я., Кинкер М.Г. Совершенствование процесса сжигания топлива. Обзор зарубежных технологий // Новости теплоснабжения. 2011. № 12.
4. Leicher J., Giese A., Gorner K., Scherer V., Schulzke T. A Flexible Burner System for Use of Low Calorific Gases in Micro Gas Turbines, Conference «Heat processes and refractory materials in industry», Energy saving systems of burning, Dusseldorf, 2011.
5. Брайнин Б.И., Ведешкин Г.К., Гольцев А.В., Евстигнеев А.А., Захаров В.М., Котельников Ю.Л., Солонин В.И., Фаворский О.Н., Хритов К.М., Исмаилов З.Р. Разработка опытно-промышленной каталитической камеры сгорания энергетической ГТУ // Газотурбинные технологии. 2010. № 8. С. 2–6.
6. Добряков Т.С., Мигай В.К., Назаренко В.С., Надыров И.И., Федоров И.И. Воздухоподогреватели котельных установок. Л.: Энергия, 1977. 184 с.: ил.
7. Астановский Л.З., Астановский Д.Л. Эффективное сжигание топлива в газотурбинных установках // «Авиадвигатели XXI века»: Материалы конф. Электрон. дан. М.: ЦИАМ, 2010.
8. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Эффективное сжигание топлива в беспламенных горелках с поддержанием заданной адиабатической температуры горения // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2012. № 3. С. 19–22.
9. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Высокоэффективный теплообменный аппарат конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® // Химическая техника. 2005. № 10. С. 10–13.
10. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Использование теплообменных аппаратов новой конструкции в теплоэнергетике // Теплоэнергетика. 2007. № 7. С. 46–51.
11. Пат. 2347977 РФ от 09.07.2007 г., F 23 C 9/00. Способ сжигания топлива / Д.Л. Астановский, Л.З. Астановский, П.В. Вертелецкий.

УДК 542.973 : 542.943-92 :
: 546.217 : 546.26-162 : 546.96

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА «СИБУНИТ» ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ И Ru/C КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2013 г. **О.П. Таран**^{1,2},
К. Деком³,
Е.М. Полянская^{1,3},
А.Б. Аюшеев¹, **М. Бессон**³,
В.Н. Пармон^{1,4}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный технический университет

³ Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon –
Université de Lyon

⁴ Новосибирский государственный университет

Введение

Жидкофазное окисление кислородом воздуха при повышенных температуре (180–320 °С) и давлении (2–15 МПа) — перспективный метод очистки больших объемов сточных вод с высокими концентрациями опасных и не поддающихся биологической деструкции экотоксикантов. Метод предложен в 50-х гг. XX в. в США и уже к концу 90-х гг. применялся на сотнях водоочистных сооружений в Европе, Америке и Японии для предварительной очистки вод перед биологической очисткой [1, 2]. Достоинства такого аэробного окисления: использование

экологически чистого окислителя, не требующего применения дополнительных мер безопасности и затрат на транспортировку, а также отсутствие среди продуктов окисления опасных веществ, таких как NO_x, SO₂, HCl, диоксины и фураны. В России промышленных технологий для обезвреживания сточных вод данным методом пока нет, поэтому актуальность и перспективность их разработки неоспоримы.

Использование катализаторов позволяет существенно снизить температуру и давление аэробного окисления и добиться высокой степени минерализации органических экотоксикантов. Для облегчения аэробного окисления различных органических соединений исследовались различные гетерогенные катализаторы, включая благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) и оксиды некоторых переходных металлов (Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Mo, Ce). Наиболее активными и устойчивыми катализаторами обсуждаемых процессов оказались высокодисперсные благородные металлы (Pt, Pd, Ru, Au), закрепленные на устойчивых в агрессивной водной среде носителях (TiO₂, ZrO₂, CeO₂, полимеры, углеродные материалы) [3–7]. Катализаторы на основе рутения по сравнению с катализаторами, содержащими

Таран О.П. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-75-63. E-mail: ohanap@catalysis.ru

Деком К. – Ph. D, науч. сотрудник Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-07. E-mail: claudedescorme@ircelyon.univ-lyon1.fr

Полянская Е.М. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-75-63. E-mail: polyane@catalysis.ru

Аюшеев А.Б. – аспирант того же института. Тел. тот же. E-mail: aysheev@catalysis.ru

Бессон М. – Ph. D, исследователь, рук. группы «Вода и водоподготовка» Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-58. E-mail: michele.besson@ircelyon.univ-lyon1.fr

Пармон В.Н. – д-р хим. наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-30-26. E-mail: parmon@catalysis.ru

иные благородные металлы, не только предпочтительнее с точки зрения активности и селективности в отношении глубокого окисления различных органических субстратов, но и привлекательнее с экономической точки зрения ввиду относительно низкой стоимости рутения. Глубокое окисление фенолов в присутствии рутениевых катализаторов достигается при умеренных температурах (140—180 °С). При этом нанесенные рутениевые катализаторы демонстрируют высокую устойчивость к вымыванию активного компонента и отравлению продуктами неполного окисления (зауглероживанию).

В литературе, касающейся аэробного окисления, имеется большое количество примеров, свидетельствующих о более высокой активности катализаторов на углеродных носителях по сравнению с оксидными. В качестве возможных причин более высокой активности называют высокую адсорбционную способность углеродных материалов (УМ) по отношению к субстрату, способность УМ взаимодействовать с активным компонентом, высокую дисперсность нанесенного на УМ каталитически активного металла и равномерное распределение по размерам его частиц [8—10].

Каталитические свойства закрепленных на УМ нанодисперсных металлов существенно зависят от метода предобработки носителя. Например, предварительное окисление углеродного носителя 30 %-ной HNO_3 , смесью HNO_3 и H_2SO_4 , раствором Na_2CO_3 по-разному влияло на каталитическую активность Pt-, Ru- и Cu-образцов в аэробном окислении анилина [11]. Активность катализатора Ru/C в аэробном окислении бензилового спирта в бензальдегид уменьшалась с увеличением температуры термообработки предварительно окисленного смеси HNO_3 и H_2SO_4 углеродного носителя, т.е. с уменьшением концентрации карбоксильных групп [12].

Имеются сообщения о том, что УМ без нанесенного активного компонента также проявляют каталитическую активность, сравнимую с активностью нанесенных металлических катализаторов в окислении воздухом органических субстратов: фенола, замещенных фенолов, анилина и красителей [13—18]. Эту активность связывают либо с наличием на поверхности УМ хемособированного кислорода, либо с присутствием основных центров. Например, сообщалось, что предварительное окисление УМ сильными окислителями HNO_3 и H_2O_2 приводит к значительному увеличению конверсии фенола [13] и анилина [14], что позволило сделать вывод об ак-

тивности кислородсодержащих групп. Напротив, по данным [18], каталитическая активность УМ в окислении фенола после окисления поверхности образцов с помощью H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и HNO_3 либо не изменялась, либо немного уменьшалась. В связи с этим авторы предположили, что причина снижения активности связана с уменьшением концентрации основных центров на поверхности, ответственных за генерирование свободных радикалов из молекулярного кислорода.

В наших предыдущих работах было исследовано влияние морфологии углеродных катализаторов и концентрации кислотных кислородсодержащих групп на их поверхности, измеренной методами кислотно-основного титрования и РФЭС, на каталитическую активность образцов в реакции глубокого окисления органических субстратов пероксидом водорода [19, 20]. Показано, что «чистые» углеродные катализаторы, не содержащие примесей переходных металлов, хотя и не обладают значительной каталитической активностью в пероксидном окислении, но ускоряют окисление, катализируемое ионами железа, находящимися в растворе. При этом скорость реакции увеличивается с уменьшением количества карбоксильных и лактонных групп на поверхности углеродного материала.

Целью данной работы является исследование влияния природы и количественного состава поверхностных кислородсодержащих групп на каталитические свойства углеродных и Ru/C катализаторов в глубоком жидкофазном аэробном окислении. В качестве модельного субстрата в данной работе выбран фенол — устойчивое к окислению соединение, являющееся одним из наиболее распространенных экотоксикантов. В качестве исходного углеродного катализатора и носителя для Ru-содержащих катализаторов взят мезопористый графитоподобный УМ «Сибунит-4» (S4). Методики получения на основе S4 образцов с различными поверхностными кислородсодержащими группами и результаты детального физико-химического исследования полученных углеродных образцов описаны в [21].

Экспериментальная часть

В настоящей работе без предварительной очистки использовались реактивы ЧДА: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ («Реахим»), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ («Реахим»), NaHCO_3 («Реахим»), Na_2CO_3 («Реахим»), NaOH («Реахим»), HNO_3 («Реахим»); $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ («Acros»), $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ («Alfa Aesar»);

газовые смеси 20 об.% O_2 в N_2 («искусственный воздух») и 1 об.% O_2 в Ar . Для приготовления всех растворов применяли воду, очищенную на установке Milli-Q («Millipore», Франция).

Окисленные углеродные образцы готовили из коммерческого мезопористого углеродного материала «Сибунит-4» (S4), окисляя его кислородом смеси 1 об.% O_2 в Ar в отсутствие паров воды при 400 °C (S4-O1) и смеси 20 об.% O_2 в N_2 в присутствии паров воды при 450 °C в течение 4 ч (S4-O20); пероксидом водорода в течение 0,5 ч и 2 сут до полного разложения пероксида водорода (S4-H0,5 и S4-H); гипохлоритом натрия в течение 20 мин и 3,5 ч (S4-Cl0,3 и S4-Cl3,5); азотной кислотой при 90 и 110 °C (S4-N90 и S4-N110) [21].

Рутениевые катализаторы на основе исходного и окисленных образцов S4 (3 % Ru/C) получали методом пропитки по влагоемкости водным раствором $Ru(NO)(NO_3)_3$ (84,8 г Ru/л) с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 2–3 ч и при 60 °C в течение 12 ч. Восстановление активного компонента проводили в токе водорода (200 мл/мин) при 300 °C в течение 2 ч, температуру увеличивали со скоростью 1 °C/мин, после остывания до комнатной температуры в атмосфере водорода катализатор пассивировали газовой смесью 1 % O_2 в азоте [22].

Текстурные характеристики образцов определяли по изотермам адсорбции N_2 при 77 К на установке ASAP-2400 («Micromeritics», США). Рентгенофазовый анализ Ru-содержащих образцов проводили на дифрактометре Bruker D5005 («Siemens») с CuK_{α} -излучением в диапазоне углов $2\theta = 3\div 80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Электронные микрофотографии высокого разрешения и распределение частиц рутения по размерам для Ru/C катализаторов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением $1,4 \text{ \AA}$. Гистограммы распределения частиц по размерам были получены в результате статистической (200–500 частиц) обработки микрофотографий. Значения среднестатистического линейного ($\langle d_l \rangle$) и средневзвешенного ($\langle d_s \rangle$) диаметров нанесенных частиц рассчитывали по формулам [23]:

$$\begin{aligned}\langle d_l \rangle &= \sum d_i / N, \\ \langle d_s \rangle &= \sum d_i^3 / \sum d_i^2,\end{aligned}$$

где d_i — диаметр нанесенной частицы, N — общее число частиц.

Окисление фенола проводили в автоклаве, изготовленном из материала Хастеллой C276, объемом

300 мл («Parr Instrument Inc.», США) при температуре 140 °C, общем давлении «искусственного воздуха» (смесь $O_2/N_2 = 1/5$) 5,0 МПа при постоянном перемешивании (1200 об/мин) механической мешалкой пропеллерного типа с магнитным приводом. В автоклав помещали 150 мл 0,021 М (2 г/л) водного раствора фенола и 500 мг катализатора, продували трижды аргоном при перемешивании и нагревали. При достижении заданной температуры начинали реакцию, подавая «искусственный воздух» и поднимая давление в реакторе до 50 атм. В ходе экспериментов отбирали пробы для определения концентрации фенола и общего органического углерода (ООУ).

Концентрацию фенола и некоторых продуктов его окисления (гидрохинон, пирокатехин) определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Prominence 20 LC, («Shimadzu», Япония) на колонке Synergi Hydro-RP 4 мкм, 250 мм × 4,6 мм («Phenomenex», США), элюент — 35 % $AcCN$, 65 % H_2O , УФ-детектор ($\lambda = 210 \text{ нм}$). Поскольку идентификация и количественное определение всех промежуточных продуктов окисления фенола не входили в задачи этой работы, баланс по углероду сводили, используя концентрацию общего органического углерода (ООУ) в водном растворе, которую определяли на приборе TOC Analyzer 5050A («Shimadzu», Япония). Концентрацию рутения в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Activa, «Horiba Jobin Yvon SAS», Франция).

Результаты и их обсуждение

Исследование катализаторов физико-химическими методами. Текстурные характеристики окисленных углеродных образцов и катализаторов 3 % Ru/C (табл. 1) показывают, что в результате окислительной обработки удельная площадь поверхности (S_{BET}) всех углеродных образцов уменьшается. Наибольшие изменения S_{BET} наблюдаются при использовании наиболее сильных окислителей: гипохлорита натрия и азотной кислоты. Общий объем и средний диаметр пор всех окисленных образцов, кроме S4-Cl3,5, меньше, чем у исходного образца S4. Общая удельная концентрация кислотных групп на поверхности образцов, определенная методом кислотного-основного титрования, уменьшается в ряду: S4-N110 > S4-Cl3,5 > S4-N90 > S4-Cl0,3 > S4-O20 > S4-H > S4-H0,5 > S4-O1 ≈ S4. Более подробно результаты физико-химических исследований окис-

Таблица 1

Текстульные характеристики углеродных носителей и рутениевых катализаторов (3 мас.% Ru) на их основе

Носитель	Удельная поверхность (S_{BET}), м ² /г		Объем пор ($V_{пор}$) см ³ /г		Средний диаметр пор $\langle d_{пор} \rangle$, нм	
	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
S4	379	305	0,63	0,47	6,6	6,2
S4-O1	327	299	0,42	0,41	5,2	5,5
S4-O20	348	314	0,44	0,47	5,1	6,0
S4-H0,5	308	286	0,39	0,42	5,0	5,9
S4-H	358	304	0,51	0,46	5,8	6,0
S4-Cl0,3	268	235	0,37	0,37	5,5	6,3
S4-Cl3,5	224	205	0,43	0,36	7,7	7,0
S4-N90	340	244	0,51	0,32	6,0	5,2
S4-N110	250	207	0,41	0,35	6,6	6,7

ленных углеродных образцов описаны в нашей предыдущей статье [21].

Нанесение рутения на поверхность исходного образца (S4) и его окисленных образцов также приводит к уменьшению удельной площади поверхности и объема пор (см. табл. 1), что можно объяснить блокированием некоторых пор носителей частицами активного компонента. Наиболее заметно эти параметры уменьшаются в случае катализаторов на S4 (S_{BET} — на 20 %, $V_{пор}$ — на 25 %) и S4-N90 (S_{BET} — на 28 %, $V_{пор}$ — на 37 %). Средний диаметр пор катализаторов в пределах ошибки эксперимента не отличается от среднего диаметра пор носителей.

Ru-содержащие катализаторы были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), их рентгенограммы представлены на рис. 1. Для сравнения приведена рентгенограмма неокисленного носителя S4: на ней имеются дифракционные максимумы от плоскостей графита [$2\theta = 25,5^\circ$ (002) и $2\theta = 43,1^\circ$ (100)]. Независимо от процедуры предобработки носителя на рентгенограммах катализаторов с нанесенным металлом не обнаружены рефлексы при $2\theta = 38,4^\circ, 42,2^\circ, 44,0^\circ$, соответствующие гексагональной структуре рутения. Отсутствие этих линий свидетельствует о высокой дисперсности активного металла в составе образцов.

Морфология катализаторов, приготовленных на носителях S4, S4-O20, S4-H, S4-N90, S4-N110, была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Результаты статистической об-

работки микрофотографий представлены в табл. 2. В качестве примера на рис. 2 показаны микрофотографии и распределение частиц по размерам для катализаторов Ru/S4, Ru/S4-O20 и Ru/S4-H. Все образцы, кроме Ru/S4-H, содержат частицы рутения округлой формы. На поверхности Ru/S4-H имеются частицы неправильной формы. Наиболее широкое распределение частиц по размерам (от 0,6 до 8,7 нм) наблюдается для катализатора на неокисленном S4; это распределение характеризуется максимальными как среднестатистическим (d_f), так и средневзвешенным (d_s) диаметром частиц. На всех окисленных образцах образуются частицы меньшего

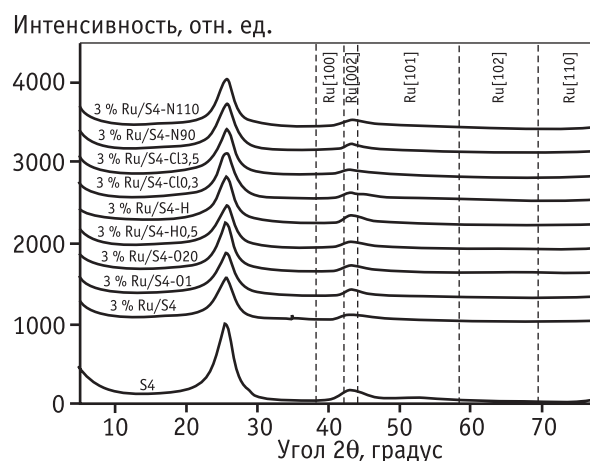


Рис. 1. Рентгенограммы углеродного носителя S4 и рутениевых катализаторов, приготовленных на исходном (S4) и окисленных в разных условиях образцах носителя S4

Таблица 2

Размеры частиц и дисперсность Ru в приготовленных катализаторах (результаты статистической обработки данных ПЭМ)

Катализатор	Размеры частиц Ru, нм*				D_{Ru}
	d_{min}	d_{max}	$\langle d_l \rangle$	$\langle d_s \rangle$	
3% Ru/S4	0,63	8,65	$2,35 \pm 1,16$	3,01	0,44
3% Ru/S4-O20	0,65	2,72	$1,51 \pm 0,42$	1,74	0,76
3% Ru/S4-H	0,47	1,97	$1,05 \pm 0,28$	1,21	1,09
3% Ru/S4-H**	0,49	4,09	$1,42 \pm 0,28$	1,76	0,75
3% Ru/S4-N90	0,49	3,51	$1,22 \pm 0,42$	1,56	0,85
3% Ru/S4-N90**	0,59	3,66	$1,60 \pm 0,51$	1,94	0,68
3% Ru/S4-N110	0,88	6,71	$1,97 \pm 0,82$	2,34	0,57

* d_{min} , d_{max} – минимальный и максимальный диаметр частиц; $\langle d_l \rangle = \sum d_i / N$ – средний размер частиц;
 $\langle d_s \rangle = \sum d_i^3 / \sum d_i^2$ – средневзвешенный размер на единицу поверхности. D_{Ru} – дисперсность рутения.
 ** Катализатор повторно восстановлен в токе водорода при 400 °C.

размера и с более узким распределением по размерам. Диаметр частиц уменьшается в ряду: Ru/S4 > Ru/S4-N110 > Ru/S4-O20 > Ru/S4-N90 > Ru/S4-H.

Дисперсность рутения (D_{Ru}) в катализаторах рассчитывали по формуле

$$D_{Ru} = 6 \frac{M_{Ru}}{a_{Ru} \rho N_0 \langle d_s \rangle},$$

где молярная масса рутения $M_{Ru} = 0,101$ кг/моль, плотность металлического рутения $\rho = 12410$ кг/м³, средняя эффективная площадь атома металла на поверхности $a_{Ru} = 6,13 \cdot 10^{-20}$ м², N_0 — число Авогадро, d_s — средневзвешенный диаметр частиц рутения [23].

Дисперсность увеличивается с уменьшением размеров частиц (см. табл. 2). Отметим, что для катализатора Ru/S4-H дисперсность оказалась больше единицы. С учетом ошибки определения средних диаметров частиц это значит, что все атомы рутения находятся на поверхности и доступны для реагентов.

Таким образом, можно полагать, что в процессе приготовления катализаторов на окисленном носителе происходит взаимодействие отрицательно заряженных поверхностных функциональных групп и ионов рутения, что препятствует спеканию частиц рутения в ходе восстановления катализатора при высокой температуре [8]. Следовательно, окисление носителя способствует улучшению диспергирования активного компонента и получению катализатора с более равномерным распределением частиц по размерам.

Отметим, что если в катализаторах с меньшей дисперсностью методом ПЭМ наблюдаются только металлические частицы рутения, то на поверхности образцов Ru/S4-H и Ru/S4-N90 кроме частиц Ru⁰ наблюдаются также частицы RuO₂, причем концентрация таких частиц выше в случае наиболее дисперсного катализатора Ru/S4-H. Фазовое состояние рутения (Ru⁰ и RuO₂) было идентифицировано по рентгенограммам частиц (см. рис. 2). По-видимому, в ходе пассивирования катализаторов газовой смесью, содержащей 1 % кислорода, в катализаторах с мелкими частицами происходит более полный переход рутения из металлического состояния в оксид. Вероятно, это связано с тем, что химический потенциал металла в наночастицах повышается с уменьшением их размера [24] и активный компонент в составе таких частиц практически полностью доступен для реакции окисления. Попытка перевести весь рутений в составе высокодисперсного катализатора в металлическое состояние путем повторного восстановления при более высокой температуре (400 °C) в токе водорода не привела к желаемому результату, а только способствовала увеличению размеров частиц металлического рутения вследствие их спекания (см. табл. 2).

Исследование каталитических свойств. Для изучения роли кислородсодержащих групп на поверхности углерода в аэробном окислении образцы окисленных S4-носителей и приготовленные на их основе рутениевые катализаторы были испытаны в окислении фенола при одинаковых (модельных) ус-

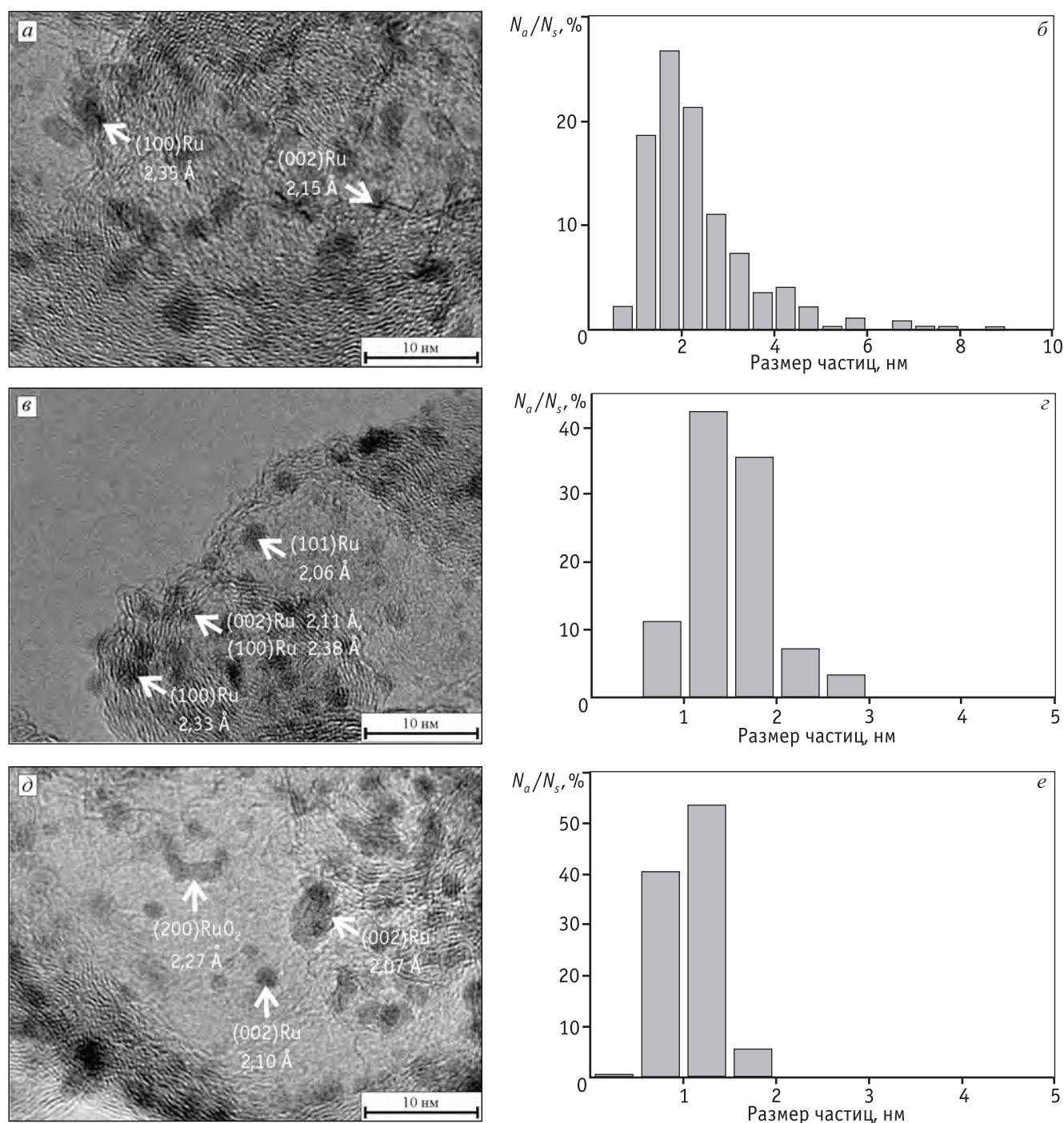


Рис. 2. Электронные микрофотографии высокого разрешения (*а, в, д*) и распределение по размерам частиц рутения (*б, г, е*) для катализаторов 3 % Ru/S4 (*а, б*); 3 % Ru/S4-020 (*в, г*); 3 % Ru/S4-H (*д, е*). Стрелками показаны частицы рутения, для которых проведен рентгенофазовый анализ и определены межплоскостные расстояния, соответствующие либо Ru, либо RuO₂. N_a – число частиц рутения определенного размера, N_s – суммарное число проанализированных частиц рутения

ловиях проведения реакции (табл. 3, 4 и рис. 3, 4). Хотя эти условия не позволяют достичь ПДК по фенолу (0,001 мг/л), они удобны для сравнения активности катализаторов.

В качестве характеристик активности исследуемых углеродных катализаторов использовались значения начальной скорости окисления фенола (W_{PhOH} , ммоль/(л·ч)), начальной скорости уменьше-

Таблица 3

Каталитические свойства углеродных образцов в реакции окисления фенола кислородом воздуха в водном растворе

Образец	Начальная скорость окисления фенола W_{PhOH} , ммоль/(л·ч)	Конверсия фенола χ_{PhOH} , %	Начальная скорость окисления ООУ* $W_{\text{ООУ}}$, мг С/(л·ч)	Конверсия ООУ $\chi_{\text{ООУ}}$, %
Без катализатора	0,15	7	–	7
S4	0,80	26	19,4	24
S4-01	1,26	30	18,5	24
S4-020	1,48	40	18,0	24
S4-H0.5	2,00	51	18,3	23
S4-H	1,26	34	19,1	27
S4-Cl0.3	0,95	35	14,8	18
S4-Cl3.5	0,28	10	6,4	10
S4-N90	0,94	24	11,5	16
S4-N110	0,64	18	4,2	7

Условия проведения реакции: 0,02 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 3,3 г/л катализатора, $t = 140^\circ\text{C}$, $P = 50$ атм, время реакции 8 ч.
* ООУ – общий органический углерод.

Таблица 4

Каталитические свойства катализаторов 3% Ru/C в реакции окисления фенола кислородом воздуха в водном растворе

Катализатор	Начальная скорость окисления фенола W_{PhOH} , ммоль/(л·ч)	Конверсия фенола χ_{PhOH} , %	Каталитическая активность TOF, ч^{-1}	Начальная скорость окисления ООУ $W_{\text{ООУ}}$, мг С/(л·ч)	Конверсия ООУ $\chi_{\text{ООУ}}$, %
3 % Ru/S4	8,45	89	19636	448	77
3 % Ru/S4-01	8,51	80	–	502	74
3 % Ru/S4-020	9,08	90	12152	430	73
3 % Ru/S4-H0,5	8,28	79	–	347	69
3 % Ru/S4-H	1,41	12	1316	77	18
3 % Ru/S4-Cl0,3	6,06	71	–	327	63
3 % Ru/S4-Cl3,5	7,96	75	–	303	63
3 % Ru/S4-N90	13,18	95	16650	431	78
3 % Ru/S4-N110	8,16	80	14729	306	61

Условия проведения реакции: 0,02 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 3,3 г/л катализатора, $t = 140^\circ\text{C}$, $P = 50$ атм, время реакции: 4 ч - для окисления фенола, 8 ч – для ООУ.

ния концентрации общего органического углерода (ООУ) в водном растворе ($W_{\text{ООУ}}$, мг С/(л·ч)), конверсия фенола (χ_{PhOH} , %) и конверсия общего органического углерода в растворе ($\chi_{\text{ООУ}}$, %). Последняя характеристика свидетельствует о степени полной минерализации субстрата, т.е. превращении его в воду и углекислый газ.

С целью выявления влияния дисперсности рутения D_{Ru} на каталитические свойства для образцов,

исследованных методом ПЭМ, были рассчитаны значения удельной каталитической активности (TOF, Turnover frequency) — частоты оборотов атомов поверхностного рутения в каталитическом процессе:

$$\text{TOF} = W_{\text{PhOH}}(\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})) / (v(\text{моль}_{\text{Ru}}/\text{л}) \cdot D_{\text{Ru}}).$$

Реакция аэробной окислительной деструкции фенола в присутствии гетерогенных катализаторов

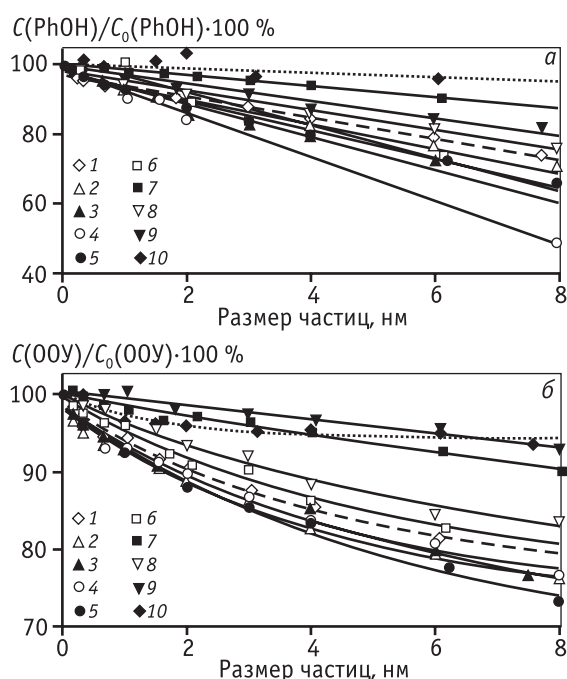


Рис. 3. Кинетические кривые аэробного окисления фенола (а) и уменьшения концентрации общего органического углерода (б) в водном растворе в присутствии углеродных образцов: S4 (◇), S4-01 (△), S4-020 (▲), S4-H0,5 (○), S4-H (●), S4-Cl0,3 (□), S4-Cl3,5 (■), S4-N90 (▽), S4-N110 (▼), без катализатора (◆). Условия проведения процесса: 0,02 М C_6H_5OH , 3,3 г/л катализатора, температура 140 °С, общее давление 5,0 МПа

происходит в трехфазной системе. Окислитель исходно находится в газовой фазе, субстрат находится в жидкой фазе, а катализатор — твердый. Поэтому реакция может лимитироваться: во-первых, массопереносом кислорода из газовой фазы в жидкую; во-вторых, диффузией реагентов к поверхности катализатора; в-третьих, диффузией внутри зерна катализатора и, наконец, собственно каталитической реакцией. Для выяснения вклада процессов массопереноса в общую кинетику обычно проводят серии экспериментов с различной частотой вращения мешалки и/или с различной загрузкой катализатора, а также с различным размером зерна катализатора.

Влияние частоты вращения мешалки на кинетику окисления различных органических субстратов исследовано в работах [25, 26], где показано, что при вращении механической мешалки типа «пропеллер» с частотой более 1200 об/мин в реакторе, аналогичном использованному в нашей работе, реакция аэробного окисления различных органических субстратов протекает в кинетическом режиме и не

лимитируется массопереносом кислорода из газа в жидкость. Для исключения влияния внешней диффузии были проведены эксперименты с различной навеской катализатора 3 % Ru/S4-O20, который, как далее будет показано, является самым активным. Увеличение навески катализатора в два раза (с 1,67 до 3,3 г/л) приводит к увеличению начальной скорости реакции также в два раза (с 2,7 до 5,4 ммоль/(л·ч)) (см. рис. 5), что свидетельствует о том, что процесс каталитической окислительной деструкции фенола не лимитируется внешней диффузией. Эксперименты с различными фракциями S4 (100—500, 0—250 и 40—63 мкм) показали, что при размере гранул до 500 мкм внутренняя диффузия не влияет заметно на кинетику реакции. В последующих каталитических экспериментах и для приготовления Ru/C катализаторов нами была использована фракция 40—63 мкм, наиболее надежно исключая влияние внутренней диффузии.

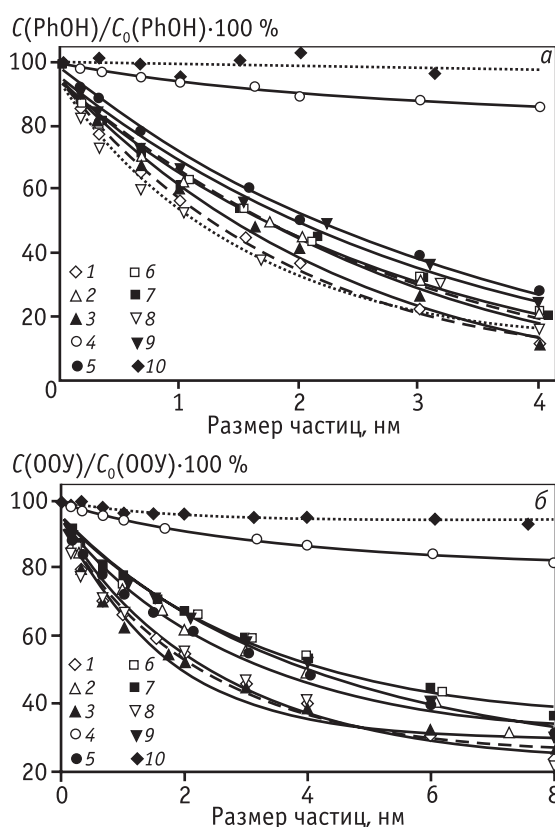


Рис. 4. Кинетические кривые аэробного окисления фенола (а) и общего органического углерода (б) в водном растворе в присутствии катализаторов 3 % Ru на носителях: S4 (◇), S4-01 (△), S4-020 (▲), S4-H0,5 (○), S4-H (●), S4-Cl0,3 (□), S4-Cl3,5 (■), S4-N90 (▽), S4-N110 (▼), без катализатора (◆). Условия проведения процесса: 0,02 М C_6H_5OH , 3,3 г/л катализатора, температура 140 °С, общее давление 5,0 МПа

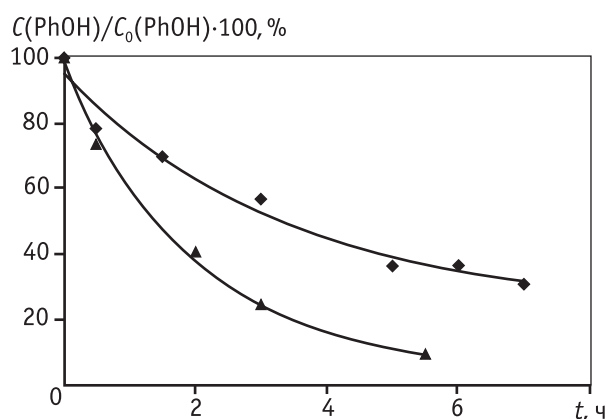


Рис. 5. Кинетические кривые аэробного окисления фенола в водном растворе в присутствии катализатора 3 % Ru/S4-O20 в количестве (г/л): 1,67 ($\blacktriangle$), 3,3 ($\blacklozenge$). Условия проведения процесса: 0,02 М C_6H_5OH ; температура 140 °С, общее давление 5,0 МПа

Каталитические свойства окисленных углеродных образцов. На рис. 3 приведены кинетические кривые, полученные в результате тестирования углеродных образцов, а в табл. 3 — начальные скорости и степень конверсии для фенола и общего органического углерода. Все исследованные углеродные образцы ускоряют аэробное окисление фенола. Кинетика его убыли в присутствии окисленных углеродных образцов соответствует нулевому порядку по концентрации фенола вне зависимости от использованного метода предварительной обработки, а кинетика уменьшения концентрации общего органического углерода может быть описана экспоненциальным законом.

Для образцов S4-Cl3,5 и S4-N110, полученных обработкой S4 сильными окислителями в относительно жестких условиях и характеризующихся большим количеством поверхностных кислотных групп [20], наблюдается существенное снижение каталитической активности по сравнению с исходным S4 (W_{PhOH} и χ_{PhOH} уменьшаются в 1,5—3 раза). На образцах S4-Cl0,3 и S4-N90, полученных обработкой S4 более мягкими окислителями ($NaOCl$ и HNO_3 соответственно), конверсия и скорость уменьшения концентрации ООУ снижаются, но конверсия и скорость окисления фенола остаются сравнимыми с их значениями для S4 или немного увеличиваются. Таким образом, активность углеродных образцов S4-Cl0,3 и S4-N90 повышается, и одновременно уменьшается селективность по отношению к глубокому окислению. Окисление S4 кислородом (образцы S4-O1 и S4-O20) и пероксидом водорода (образцы

S4-H и S4-H0,5), в результате чего на поверхности S4 образуются в основном карбонильные и фенольные, но не карбоксильные и лактонные группы, не приводит к снижению конверсии ООУ и даже позволяет увеличить в 1,5—4 раза начальную скорость окисления и в 1,2—2 раза конверсию фенола. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что мягкое окисление углеродного материала кислородом и пероксидом повышает каталитическую активность материала в отношении окисления фенола, но не в отношении полной минерализации. Тем не менее, используя окислительную обработку S4, нам не удалось получить катализатор, сравнимый по своей каталитической активности и селективности в отношении глубокого окисления с лучшими металлсодержащими образцами на углеродных носителях [3—7].

Свойства рутенийсодержащих катализаторов. Результаты тестирования катализаторов 3 % Ru/C (C — исходный и окисленные образцы углеродного носителя S4) представлены в табл. 4 и на рис. 4. В присутствии катализаторов Ru/C наблюдается первый порядок реакции по субстрату, а не нулевой как для углеродных образцов (см. рис. 4), что может свидетельствовать об изменении механизма окисления. По сравнению с углеродными образцами катализаторы Ru/C показали существенно более высокую активность как в окислении фенола, так и в минерализации органического углерода. Так, на углеродных образцах конверсия фенола при 140 °С составляла от 10 до 51 % за 8 ч реакции, а на катализаторе 3 % Ru/C от 71 до 95 % за 4 ч. Степень минерализации через 8 ч реакции на окисленных углеродных образцах не превышала 24 %, а в присутствии Ru/C она достигла значений 61—78 %. Исключение составил катализатор 3 % Ru/S4-H, для которого значения χ_{PhOH} (4 ч) и χ_{OOU} (8 ч) равны 12 % и 18 %, соответственно, что ниже, чем на образце S4-H (20 % и 27 %) (см. табл. 3 и 4). Объяснить этот факт можно или изменением электронного состояния рутения в составе этого катализатора на каталитически неактивное (RuO_2) и/или слишком высокой дисперсностью. Известно, что уменьшение размеров частиц активного компонента ниже определенных критических значений может приводить к уменьшению активности катализаторов [27—30].

Активность катализаторов 3 % Ru/C на основе сильно окисленных носителей (Ru/S4-Cl0,3, Ru/S4-Cl3,5 и Ru/S4-N110), так же, как и для углеродных образцов, не содержащих рутений, оказалась

ниже активности катализатора на основе исходного S4. Так, в присутствии Ru/S4 $\chi_{\text{ООУ}}$ составляет 77 % после 8 ч реакции. Для катализаторов на носителях, окисленных HNO_3 и NaOCl и содержащих максимальные концентрации поверхностных функциональных групп [21], $\chi_{\text{ООУ}}$ составляет только 61–63 %. Конверсия фенола в присутствии катализаторов Ru/S4-Cl0,3, Ru/S4-Cl3,5 и Ru/S4-N110 на 10–20 % ниже, чем в присутствии Ru/S4.

Образцы Ru/S4-O20 и Ru/S4-N90 с высоким содержанием карбонильных групп относительно карбоксильных [21] показали следующие каталитические свойства: Ru/S4-O20 — аналогичен Ru/S4, а Ru/S4-N90 более активен в окислении фенола, чем Ru/S4, но не в уменьшении концентрации ООУ, т.е. минерализации органики. Из кинетических данных (см. табл. 4) следует, что в присутствии катализатора Ru/S4-O20 в тех же условиях проведения реакции 99 %-ная конверсия фенола будет достигнута через 10 ч, а в присутствии Ru/S4-N90 — примерно через 7 ч. Такой конверсии достаточно для того, чтобы фенолсодержащие сточные воды были отправлены на биологическую очистку.

После окончания реакции (8 ч) реакционные растворы были проанализированы на содержание рутения методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Обнаружено, что из катализатора, приготовленного на основе исходного S4, вымывается 1,9 % исходного количества рутения, введенного в катализатор. Катализаторы, приготовленные на основе окисленных носителей, оказались более устойчивыми к вымыванию активного компонента (0,8–1,0 %). Наименьшее количество рутения (0,8 %) вымывается из образцов на S4-O20, S4-N90 и S4-N110. Большую устойчивость к вымыванию активного компонента катализаторов, приготовленных на основе окисленного Сибунита, можно объяснить более высокой дисперсностью активного компонента таких катализаторов и соответственно более сильным связыванием активного компонента с поверхностью. Заметной корреляции между каталитическими свойствами рутениевых образцов и дисперсностью активного компонента не обнаруживается, о чем свидетельствуют значения TOF (см. табл. 4).

Таким образом, наиболее высокую каталитическую активность и устойчивость к вымыванию активного компонента показали катализаторы 3 % Ru/S4-O20 и 3 % Ru/S4-N90. Каталитические свойства этих образцов сравнимы с активностью лучших

из описанных в литературе рутениевых катализаторов как на углеродных носителях [31–33], так и на оксидах церия и циркония. Учитывая то, что приготовление носителя S4-O20 путем окисления влажным воздухом значительно менее трудоемко, чем окисление азотной кислотой, рутенийсодержащий катализатор на основе этого носителя может быть предложен для практической разработки процессов глубокого аэробного окисления фенола и его производных в сточных водах при температуре 140–160 °С и давлении воздуха 5,0 МПа. Однако для каждого конкретного практического случая в рамках НИОКР должны быть выполнены дополнительные исследования кинетики окисления конкретных соединений класса фенолов в зависимости от параметров процесса (температура, концентрации и т.д.), а также состава промежуточных и конечных продуктов окисления.

Заключение

Углеродный материал Сибунит-4 (S4), окисленный в различных условиях, проявляет каталитическую активность в аэробном жидкофазном окислении фенола. Увеличению активности способствует мягкое окисление исходного углеродного материала (кислородом и пероксидом водорода), приводящее к образованию на поверхности преимущественно фенольных и карбонильных групп. Более жесткие условия окисления (гипохлоритом натрия или азотной кислотой) создают на поверхности высокую концентрацию карбоксильных и лактонных групп, что обуславливает снижение каталитической активности.

Активность рутениевых катализаторов, приготовленных на основе исходного и окисленных образцов Сибунита-4, значительно выше активности углеродных образцов. Каталитические свойства образцов на носителях, окисленных влажным воздухом и азотной кислотой при умеренной температуре и содержащих большее количество карбонильных и фенольных групп, чем карбоксильных и лактонных, оказались немного лучше свойств катализатора, приготовленного на неокисленном Сибуните-4. Активность таких катализаторов сравнима с активностью лучших рутениевых катализаторов на основе углеродных носителей, описанных в литературе. Очень высокая дисперсность активного компонента, достигаемая на носителе, окисленном пероксидом водорода, когда все атомы рутения доступны

для реагентов, приводит к уменьшению каталитической активности.

Рутенийсодержащие катализаторы на основе окисленного Сибунита-4 более устойчивы к вымыванию активного компонента по сравнению с катализатором на исходном носителе, что обусловлено формированием на окисленном носителе частиц рутения меньшего среднего диаметра с более узким распределением по размерам.

Катализатор 3 % Ru/C на основе Сибунита-4, окисленного влажным воздухом, может быть предложен для разработки промышленных процессов окислительной очистки сточных вод от органических экотоксикантов класса фенолов методом аэробного жидкофазного окисления.

Авторы благодарят А.В. Ищенко за анализ катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии. Финансовая поддержка исследований осуществлялась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 09-03-93114 и 12-03-93116), проектом Минобрнауки «Поддержка научных исследований, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей» (грант 8530), ИП СО РАН-НАН Беларуси № 24 и Российско-французской лабораторией по катализу.

Полянская Е.М. выражает отдельную благодарность посольству Франции в России за аспирантскую стипендию.

Литература

1. Luck F. // *Catalysis Today*. 1996. Vol. 27. № 1–2. P. 195.
2. Luck F. // *Catalysis Today*. 1999. Vol. 53. № 1. P. 81.
3. Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. Vol. 34. № 1. P. 2.
4. Stüber F., Font J., Fortuny A., Bengoa C. et al. // *Topics of Catalysis*. 2005. Vol. 33. № 1. P. 3.
5. Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K. et al. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45. № 4. P. 1221.
6. Kim K.H., Ihm S.K. // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 186. № 1. P. 16.
7. Jing G., Luan M., Chen T. // *Arabian Journal of Chemistry*. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.01.001.
8. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P. // *Journal of Catalysis*. 1997. Vol. 168. № 1. P. 104.
9. Ukropec R., Kuster B.F.M., Schouten J.C., van Santen R.A. // *Applied Catalysis B: Environment*. 1999. Vol. 23. № 1. P. 45.
10. Torre T., Aricó A.S., Alderucci V., Antonucci V. et al. // *Applied Catalysis A: Gen.* 1994. Vol. 114. № 2. P. 257.
11. Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D., Rodriguez A. et al. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45. № 7. P. 2206.
12. Tang T., Yin Ch., Xiao N., Guo M. et al. // *Catalysis Letters*. 2009. Vol. 127. № 3–4. P. 400.
13. Quintanilla A., Casas J.A., Rodriguez J.J. // *Applied Catalysis B: Environment*. 2007. Vol. 76. № 1–2. P. 135.
14. Dobrynkin N.M., Batygina M.V., Noskov A.S., Tsyrlnikov P.G. et al. // *Topics of Catalysis*. 2005. Vol. 33. № 1–4. P. 69.
15. Fortuny A., Font J., Fabregat A. // *Applied Catalysis B: Environment*. 1998. Vol. 19. № 3–4. P. 165.
16. Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A. et al. // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 10. P. 2134.
17. Santos A., Yustos P., Cordero T., Gomis S. et al. // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 102–103. P. 213.
18. Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Garcia-Ochoa F. et al. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. № 8. P. 2423.
19. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsov V., Parmon V., Besson M., Descorme C. // *Appl. Catal. A*. 2010. Vol. 387. № 1–2. P. 55.
20. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Декком К., Бессон М., Пармон В.Н. // *Катализ в промышленности*. 2011. № 1. С. 50.
21. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Декком К., Бессон М., Пармон В.Н. // *Катализ в промышленности*. 2010. № 6. С. 48.
22. Pham Minh D., Aubert G., Gallezot P., Besson M. // *Appl. Catal. B*. 2007. Vol. 73. № 3–4. P. 236.
23. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. С. 482.
24. Parmon V.N. // *Dokl. Phys. Chem.* 2007. Vol. 413. P. 42.
25. Gallezot P., Laurain N., Isnard P. // *Applied Catalysis B: Environment*. 1996. Vol. 9. № 1–4. P. L11.
26. Gallezot P., Chaumet S. et al. // *J. Catal.* 1997. Vol. 168. № 1. P. 104–109.
27. Beck I.E., Bukhtuyarov V.I. et al. // *J. Catal.* 2009. Vol. 268. № 1. P. 60.
28. Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G. // *J. Catal.* 1990. Vol. 122. № 2. P. 280–294.
29. Otto K. // *Langmuir*. 1989. Vol. 5. № 6. P. 1364.
30. Delidovich I.V., Taran O.P. et al. // *Chem. Eng. J. submitted*.
31. Oliviero L., Barbier J. et al. // *Appl. Catal. B*. 2000. Vol. 25. № 4. P. 267.
32. Castillejos-López E., Maroto-Valiente A. et al. // *Catal. Today*. 2009. Vol. 143. № 3–4. P. 355.
33. Keav S., Martin A., Barbier J., Duprez D. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 151. № 12. P. 143.

УДК 547-311

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА

© 2013 г. **С.М. Данов,**
А.В. Сулимов, А.А. Овчаров,
А.В. Овчарова

Дзержинский политехнический институт Нижегородского
государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Введение

Оксиды олефинов (оксид пропилена и эпихлоргидрин) являются важными продуктами основного органического и нефтехимического синтеза. Обладая высокой реакционной способностью, они лежат в основе многотоннажных процессов органического синтеза таких практически важных веществ, как гликоли, карбитолы, глицерин, циклические карбонаты, тиогликоли, неионогенные поверхностно-активные вещества и др. В современной химической промышленности оксиды олефинов получают с использованием каталитических окислительных процессов, доля которых неуклонно растет. Активными катализаторами их синтеза являются титансодержащие цеолиты. Перспективность их использования объясняется возможностью взаимосвязанного управления составом и микроструктурой катализатора на молекулярном уровне, что позволяет получать высокоактивные контакты с заданными каталитическими свойствами. Поэтому разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов жидкофазного эпоксицирования является актуальной задачей, решение которой позволит создать экологически чистые промышленные производства для получения оксидов олефинов.

Титансодержащий цеолит с пространственной структурой типа MFI является одним из наиболее высокоэффективных и перспективных катализаторов селективного жидкофазного окисления органических соединений водными растворами пероксида

водорода. Полученный нами в лабораторных условиях образец порошкообразного титансодержащего цеолита имел удельную поверхность $269 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0,155 \text{ см}^3/\text{г}$, характерный диаметр пор $3,2\text{—}4,5 \text{ нм}$. Образец показал высокую каталитическую активность в процессе жидкофазного эпоксицирования [1], однако его существенным недостатком является малый размер частиц ($200\text{—}300 \text{ нм}$) [2, 3]. Это в значительной степени осложняет организацию крупнотоннажного непрерывного процесса, приводит к необходимости введения ряда дополнительных стадий, связанных с отделением катализатора от реакционной массы, что в конечном итоге ухудшает технико-экономические показатели процесса. Формование порошка в гранулы с сохранением его активности позволит устранить указанные недостатки и эффективно использовать титансодержащий цеолит в промышленных масштабах для организации непрерывных процессов со стационарным слоем катализатора.

К основным методам формования следует отнести способы, основанные на гранулировании, нанесении на твердые носители, а также формирование высокопористого ячеистого материала из силиката титана, получаемого методом дублирования на открытой ячеистой полимерной матрице.

В работах [4, 5] предлагается получать гранулы катализатора на основе титансодержащего цеолита путем смешения неактивной основы (оксид алюминия или силикагель) и связующего вещества (метилгидроксицеллюлоза, полиспирты, фруктоза, пентаэритрит) с последующим формованием, сушкой и обжигом при $500\text{—}750 \text{ }^\circ\text{C}$. Авторы показали, что природа основы в значительной степени оказывает влияние на активность и селективность TS-1 в реакциях окисления.

Авторами [6] разработан способ получения гранул силиката титана размером $1\text{—}2 \text{ мм}$. Исход-

Данов С.М. – д-р техн. наук, проф. зав. кафедрой «Технология органических веществ» Дзержинского политехнического института.
Тел.: (8313) 34-06-93

Сулимов А.В. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры.
Тел.: (8313) 34-71-66. E-mail: epoxide@mail.ru

Овчаров А.А. – аспирант той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: alalov@list.ru

Овчарова А.В. – аспирант той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: epoxide@mail.ru

ную смесь, содержащую силикалит титана, тетраметоксисилан, метилцеллюлозу и алифатический спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) подвергают экструзии с последующими сушкой при 120 °С в течение 16 ч и прокаливанием при 500 °С в течение 5 ч.

Однако в работах [4–6] отсутствуют данные о механической прочности получаемых контактов, что не позволяет судить о возможности промышленного использования таких катализаторов.

Поверхностное нанесение титансодержащего цеолита на различные носители осуществляется за счет взаимодействия гидроксильных групп цеолита и поверхностных гидроксильных групп носителя с образованием связей Si—O—Si [7–9]. Так, авторы [10] предложили метод иммобилизации силикалита титана, включающий многократную обработку носителя, обладающего «сотовой» структурой, суспензией силикалита титана (50–90 г TS-1/100 г воды) с последующими сушкой и прокаливанием.

Метод получения высокопористого ячеистого материала из титансодержащего цеолита, предложенный в работе [11], заключается в пропитке открытоячеистого полимерного материала реакционной массой, полученной гидролизом тетраэтилортосиликата в водном растворе тетрапропиламмонийгидроксида с добавлением спиртового раствора тетрабутилортотитаната и последующим гидротермальным синтезом. После промывки и выжигания полимерного материала при 550 °С получают каркасный катализатор.

Несмотря на то что в литературе предложено достаточное количество способов иммобилизации титансодержащего цеолита на инертных носителях, полученные образцы или обладают низкой каталитической активностью и селективностью в реакциях эпексидирования, или имеют малый срок службы за счет вымывания активного компонента с носителя при контакте с реакционной массой. В связи с этим разработка технологии и создание промышленного гранулированного катализатора, активного и устойчивого к вымыванию, является актуальной практической задачей.

Для придания порошкообразным материалам нужной формы в настоящей работе применены способы, основанные на гранулировании и нанесении активного компонента на твердые носители с целью разработки эффективного гетерогенного катализатора жидкофазного эпексидирования олефинов пероксидом водорода.

Экспериментальная часть

Катализатор на носителе получали нанесением на твердый алюмооксидный носитель (высокопористый ячеистый материал, содержащий в основном α - Al_2O_3 , поверхность которого была развита до 200 м²/г нанесением γ - Al_2O_3) активного компонента — титансодержащего цеолита, полученного методом «смешения алкоксидов».

Гранулированный катализатор приготавливали смешением порошкообразного титансодержащего цеолита, полученного по методике [12], со связующим, взятым в количестве 5–40 мас.% в расчете на сухой цеолит. В качестве связующих компонентов использовали тетраэтилортосиликат, силикагель, борную кислоту, оксид и гидроксид алюминия, алюмосиликатный клей, а также связки на основе солей алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$, $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{NO}_3$, $\text{Al}_4(\text{OH})_{11}\text{NO}_3$ (приведенные формулы не отражают полного состава молекул основных солей алюминия, так как не включают аква-, гидроксо-, оксо- и других групп, характерных для этих соединений). Цеолит со связующим перемешивали в течение 15–20 мин, после чего к полученной смеси добавляли воду и пластификатор и перемешивали еще в течение 30–40 мин до получения пластичной, хорошо формующей массы. Пластификаторы — карбоксиметилцеллюлозу и поливиниловый спирт — вводили в количестве 0,2–10 % от суммарной массы связующего и цеолита. Полученную пасту формовали с помощью лабораторного шприца. Экструдаты — цилиндры диаметром 1,5–2,3 мм и длиной 3–5 мм — подсушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 2–3 ч, а затем подвергали термической обработке при 100–150 °С в течение 2–3 ч. После удаления большей части воды (на стадии сушки) гранулы прокаливали при 250–350 °С в течение 4–5 ч.

Каталитические испытания образцов титансодержащего цеолита в процессах жидкофазного эпексидирования олефинов (пропилена, аллилхлорида) пероксидом водорода в среде органических растворителей (метанола, изопропилового спирта) проводили на лабораторной установке периодического действия с предварительно измельченным до 45 мкм катализатором при 40 °С и мольном соотношении олефин : пероксид водорода, равном 3. Подробное описание методики проведения экспериментов изложено в работе [13]. В качестве критерия активности катализатора использовали выход целе-

вых продуктов — оксида пропилена и эпихлоргидрина — в расчете на пероксид водорода.

Компоненты реакционной смеси анализировали методом ГЖХ на хроматографе Хромос GX-1000, снабженном пламенно-ионизационным детектором с металлической колонкой (2 м × 3 мм), заполненной носителем Chromatron-N-AW-DMCS (0,2–2,25 мм) с нанесенной на него жидкой хроматографической фазой Reoplex-400 в количестве 15 % от массы носителя. Определение пероксида водорода проводили путем йодометрического титрования.

Механическую прочность гранул при раздавливании с приложением усилий «по образующей» определяли на приборе ИПГ-1 по методикам испытаний, принятым для формованных цеолитов [14], основанным на определении предельной силы, необходимой для разрушения гранул при однородном сжатии между двумя параллельными плоскостями.

ИК-спектры образцов катализатора были сняты на воздухе при комнатной температуре в таблетках KBr в области 400–4000 см⁻¹ на ИК-фурье-спектрометре IRAffinity-1 фирмы «Shimadzu». Рентгенограммы порошкообразных образцов соединений записывали с помощью дифрактометра Shimadzu LAB XRD-6000 (CuK_α-излучение, никелевый фильтр, сцинтилляционный счетчик, напряжение 30 кВ, ток 30 мА) в области углов 2θ = 10–80°, скорость сканирования 2 градус/мин с шагом 0,02°. Идентификацию соединений осуществляли по картотеке JCPDS.

Измерение удельной поверхности, суммарного объема пор и распределения объема пор по размерам твердых дисперсных материалов проводили на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar 3020 производства «Micromeritics». На основании полученных данных в автоматическом режиме рассчитывались параметры пористой структуры образцов катализатора.

Результаты и их обсуждение

Лабораторные исследования показали, что метод нанесения активного вещества (титансодержащего цеолита) на твердый алюмооксидный носитель имеет ряд существенных недостатков. В частности, полученный таким образом трегерный контакт имеет малый срок службы за счет вымывания активного компонента с поверхности носителя при контакте с реакционной массой. Так, при проведении нескольких последовательных синтезов на одном и том же катализаторе (рис. 1) активность последнего быст-

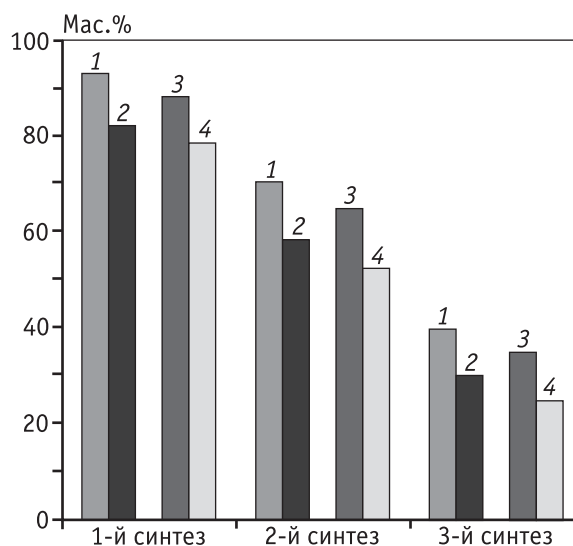


Рис. 1. Динамика изменения конверсии пероксида водорода в синтезе оксида пропилена (1) и эпихлоргидрина (3), выхода оксида пропилена (2) и эпихлоргидрина (4) при повторных синтезах

ро снижается, что обусловлено уменьшением доли активного компонента на поверхности носителя и подтверждается гравиметрическим анализом образцов катализатора.

Анализ результатов каталитических испытаний показывает, что метод нанесения не обеспечивает требуемой стабильности катализатора и не может быть применен для приготовления промышленного катализатора жидкофазного эпоксицирования олефинов.

Альтернативным нанесению способом является метод экструзионного гранулирования титансодержащего цеолита. Он включает три основные стадии: 1) синтез «скелета», в качестве которого выступает титансодержащий цеолит; 2) смешение мелкокристаллического катализатора со связующим; 3) собственно формование. В качестве связующего возможно использование как органических, так и неорганических веществ, обладающих вяжущими свойствами (алюмосиликаты, оксид алюминия, оксид кремния и другие природные и синтетические материалы) [15]. Метод экструзии относительно прост и позволяет получать гранулы различных форм и размеров, обладающих достаточно высокой механической прочностью.

Следует отметить, что наличие связующего и его природа в значительной степени влияют на каталитические свойства титансодержащего цеолита. С целью создания формованного гетерогенно-

го катализатора были проведены систематические исследования, позволившие осуществить выбор оптимального связующего компонента. Основными критериями, по которым оценивались образцы гранулированного катализатора, полученные с использованием различных связующих, были механическая прочность и каталитическая активность в процессе эпексидирования ненасыщенного соединения пероксидом водорода.

Из работ [16, 17] известно о широком применении гидрозолей поликремниевой кислоты в качестве связующих материалов, наполнителей в керамических изделиях, универсальных носителей катализаторов и др. С учетом специфики жидкофазных процессов эпексидирования олефинов значительный интерес представляет использование кремнийсодержащих связующих на основе тетраэтилортосиликата и силикагеля, которые после соответствующих обработок образуют поликремниевую кислоту. Она, в свою очередь, является инертной в реакции эпексидирования связи $C=C$ пероксидом водорода.

При использовании тетраэтилортосиликата для приготовления гранулированного катализатора проводили его частичный гидролиз водно-спиртовым раствором (массовое соотношение $H_2O : C_2H_5OH = 4,5$) [18]. Полученный раствор связующего (в количестве 5—15 мас.%) добавляли к расчетному количеству порошкообразного титансодержащего цеолита и перемешивали полученную смесь до пастообразного состояния.

Для улучшения пластичности массы в нее добавляли пластификатор. Использование пластификатора позволяет достичь оптимального сочетания структурных и механических свойств формуемой системы. Однако в связи с отсутствием единой теории взаимодействия систем «твердая фаза—пластификатор» подбор добавок до сих пор ведется эмпирическим путем. Кроме того, выбор пластификатора для конкретной системы должен сопровождаться длительными исследованиями структурно-механических характеристик, таких как пластичность, эластичность, период релаксации и др. Поэтому для получения гранулированного титансодержащего катализатора были применены наиболее распространенные пластификаторы, а именно карбоксиметилцеллюлоза и поливиниловый спирт, которые вводили в количестве 0,2—10 % от суммарной массы связующего и цеолита. Окончательный выбор пластификатора был определен по наилучшей формуемости смесей одинакового состава. Системы, в

которых использовалась карбоксиметилцеллюлоза, обладали лучшими реологическими свойствами, тогда как при использовании поливинилового спирта возникали сложности при экструзии (системы с содержанием поливинилового спирта менее 2 % не формовались). Кроме того, относительная механическая прочность образцов, полученных при прочих равных условиях с применением поливинилового спирта, была ниже. В ходе исследований было определено также количество пластификатора, необходимое для создания хорошо формуемой массы, и для дальнейшего получения образцов гранулированного катализатора в качестве пластификатора вводили карбоксиметилцеллюлозу в количестве 2—3 мас. %.

Гранулы, получаемые на выходе из экструдера, подсушивали на воздухе, а затем в конвекционной сушилке при 110 °С. Затем образцы прокаливали при 350 °С и подвергали прочностным испытаниям. Механическая прочность гранул на раздавливание при различных соотношениях тетраэтилортосиликата и порошкообразного титансодержащего цеолита составила 7,8—10,1 кгс/см². Учитывая невысокую механическую прочность полученных образцов и невозможность их использования для работы в стационарном слое, дальнейшее их исследование не проводили.

Силикагель может использоваться как в виде носителя, так и в качестве связующего материала для различных каталитических систем [19—21]. Поэтому для гранулирования титансодержащего цеолита нами был применен свежеприготовленный силикагель с содержанием SiO_2 40 мас.%, полученный по методике, описанной в работе [22]. Соотношение между количеством силикагеля и порошкообразным катализатором изменяли в интервале от 1 : 1 до 1 : 4. Для улучшения реологических свойств к массе добавляли карбоксиметилцеллюлозу. После формования, сушки и прокаливания гранулированные образцы подвергали испытаниям на механическую прочность. Гранулы показали низкие прочностные характеристики (4,8—3,2 кгс/см²), что может быть обусловлено недостаточной связующей способностью силикагеля.

Оксид бора может быть применен в качестве связующего компонента как в отдельности, так и в различных сочетаниях с другими веществами [19, 23]. Поэтому были исследованы системы, в которых связующими для титансодержащего порошкообразного цеолита были смесь B_2O_3 и свежеприготовленного силикагеля, а также чистый оксид бора.

В качестве источника оксида бора использовали борную кислоту (H_3BO_3), которая при термической обработке при 235°C дает B_2O_3 . Экструдаты, приготовленные с использованием в качестве связующего только борной кислоты (содержание H_3BO_3 варьировали в интервале 10–40 мас. % в расчете на порошкообразный цеолит), показали невысокую механическую прочность (до $1,5 \text{ кгс/см}^2$).

Образцы гранулированного титансодержащего катализатора, полученного с использованием в качестве связующего смеси силикагеля и B_2O_3 , показывают достаточно хорошие значения механической прочности на раздавливание. Так, образец с наименьшей механической прочностью ($4,4 \text{ кгс/см}^2$) был получен при массовом соотношении силикагель/ H_3BO_3 , равном 2:1 (массовая доля связки 50 %). Увеличение содержания борной кислоты в связке приводит к росту механической прочности. При равном соотношении компонентов этот показатель увеличился до $9,1 \text{ кгс/см}^2$, а при соотношении 1:2 механическая прочность достигла $15,4 \text{ кгс/см}^2$. Обладая неплохой механической прочностью на раздавливание, образцы имели малую гидроустойчивость, что является их существенным недостатком. Так, гранулированный катализатор, погруженный в воду, разрушался уже через 1,5–2 ч. Подобное явление наблюдалось и в случае образцов, приготовленных с использованием в качестве связки только борной кислоты. Невысокую гидроустойчивость образцов катализатора, в которых связующим является B_2O_3 , можно объяснить тем, что оксид бора частично или полностью вступает во взаимодействие с водой, что приводит к разрушению ранее образованных связей с частицами титансодержащего цеолита. Использование такого катализатора невозможно, так как наличие даже небольшого количества воды в реакционной массе (например, приходящей с пероксидом водорода) может вызвать его разрушение.

Значительный интерес представляют алюмосиликатные системы или алюмосиликатные клеи, которые готовят путем смешения растворов силиката и алюмината натрия. Главное их достоинство в том, что они связывают компоненты, придавая им высокие прочностные характеристики. В зависимости от состава связки и ее количества прочность при сжатии образцов может достигать 500 МПа [19]. Для приготовления такой связки используют одно-, двух- и трехмодульное жидкое стекло и щелочной раствор гидроксида алюминия, образующийся при растворении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 45 %-ном растворе ще-

лочи. Полученный гранулированный катализатор с использованием 10 % такой алюмосиликатной связки имеет прочность $58,2\text{--}60,2 \text{ кгс/см}^2$, однако катализатор насыщается сильноосновными солями, что приводит к снижению его каталитических свойств в реакции эпексидирования. Так, за 3 ч реакции выход оксида пропилена составил 3,1 % в метаноле и 1,5 % в изопропанолe при степени превращения пероксида водорода 6,3 и 3,8 % соответственно; выход эпихлоргидрина не превышал 2 % при степени превращения пероксида водорода около 5 %.

Оксид алюминия является одним из наиболее широко используемых носителей для различных катализаторов. Кроме того, он может применяться и как связующий компонент для формирования гранулированных катализаторов. Для оценки такой возможности в качестве связующего был использован $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц до 10 мкм. Для получения гранулированного титансодержащего цеолита порошкообразный катализатор смешивали с оксидом алюминия, добавляли пластификатор и воду в количестве, необходимом для создания пластичной массы. Содержание оксида алюминия варьировали от 10 до 40 мас. % в расчете на порошкообразный цеолит. Гранулы после экструзии сушили при $110\text{--}120^\circ\text{C}$ и прокачивали при 550°C . Полученные образцы испытывали на механическую прочность и каталитическую активность. В ходе прочностных испытаний образцов было установлено, что с повышением количества оксида алюминия гранулы становятся более прочными (табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что увеличение механической прочности образцов гранулированного катализатора сопровождается снижением каталитической активности. Это объясняется тем, что при повышении содержания оксида алюминия в образцах катализатора уменьшается количество активного компонента (титансодержащего цеолита). Кроме того, увеличение содержания оксида алюминия приводит к росту количества кислотных центров, которые негативно влияют на селективность процесса, ускоряя нежелательные реакции раскрытия эпексидного цикла, приводящие к образованию побочных продуктов. Таким образом, для приготовления гранулированного катализатора эпексидирования применение порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве связующего в больших количествах нецелесообразно.

Уменьшить количество Al_2O_3 в готовом катализаторе с сохранением его прочностных свойств возможно при условии, что связующее будет разлагать-

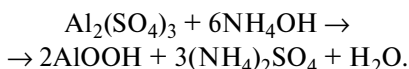
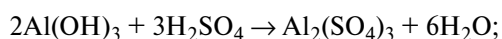
Таблица 1

Зависимость механической прочности и выхода целевых продуктов от содержания связующего (Al_2O_3) в катализаторе

Содержание Al_2O_3 в катализаторе, мас. %	Механическая прочность, кгс/см ²	Выход, %		
		оксида пропилена ¹	оксида пропилена ²	эпихлоргидрина ³
10	13,1	69,7	48,4	65,9
15	16,3	68,3	46,6	63,4
20	20,4	64,7	43,8	60,1
40	28,2	55,1	35,8	53,5

¹ В среде метанола при степени превращения пероксида водорода ($X_{\text{ПВ}}$) 75 %.
² В среде изопропилового спирта при $X_{\text{ПВ}} = 55$ %.
³ При $X_{\text{ПВ}} = 70$ %.

ся до Al_2O_3 в процессе сушки и прокаливания уже готовых гранул. Это приведет к образованию новых химических связей оксида алюминия с цеолитом и как следствие к упрочнению гранул. В качестве реагентов, подходящих для этой цели, могут выступать вещества, разлагающиеся до оксида алюминия при относительно невысокой температуре (не выше 550 °С). Наиболее привлекательным реагентом является гидроксид алюминия, который в зависимости от кристаллической модификации разлагается до соответствующего оксида в интервале температур 250—1200 °С. В данной работе был использован свежепереосажденный гидроксид алюминия, полученный по следующей схеме:



При этом образуется гидроксид алюминия со структурой так называемого псевдобемита [24]. Полученный после промывки и фильтрования AlOOH представляет собой густую пульпу с содержанием основного вещества 17—19 мас.%. Гидроксид алюминия для формования брали в таком количестве, чтобы конечное содержание Al_2O_3 в образцах катализатора составляло от 5 до 40 мас.%. Использование свежепереосажденного гидроксида алюминия в качестве связующего для формования гранулированного катализатора дало следующие прочностные характеристики: 10,3—31,5 кгс/см² при содержании Al_2O_3 5—40 мас.%. Подобные относительно невысокие результаты могут быть обусловлены следующими факторами: размер первичных частиц получаемого свежепереосажденного гидроксида алюминия,

его пористая или морфологическая структура не оптимальны для экструзии; он не полностью разлагается до Al_2O_3 при температуре прокаливания 550 °С; время прокаливания (5 ч) недостаточно для формирования прочной структуры экструдата и др.

Для улучшения прочностных характеристик сорбентов и катализаторов часто используют метод пептизации, заключающийся в том, что к гидроксиду алюминия добавляют небольшое количество растворяющего его реагента, разрушающегося при прокаливании. В процессе пептизации образуются соли, которые остаются в массе после формования, а при термообработке разлагаются с образованием оксида алюминия.

Известно, что только у псевдобемитного гидроксида при взаимодействии с сильными кислотами образуются растворимые основные соли, способные формировать тиксотропные системы [25]. Поэтому для получения гранулированного катализатора в качестве связующего был использован AlOOH , пептизированный 20 %-ной азотной кислотой. Количество HNO_3 варьировали в пределах 5—95 мас.% в расчете на гидроксид алюминия.

Метод пептизации AlOOH привел к увеличению механической прочности образцов катализатора по сравнению с непептизированными образцами и гранулами, полученными при использовании в качестве связующего $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, при содержании Al_2O_3 в конечном образце 10 и 40 мас.% механическая прочность составила 19,7 и 49,3 кгс/см² соответственно. Это объясняется тем, что образующиеся основные соли алюминия, находящиеся в высокодиспергированном состоянии, создают коагуляционные связи, соединяющие пространственной структурной сеткой сравнительно грубодисперсные части-

цы титансодержащего цеолита. Однако количество солей, образующихся в процессе пептизации, мало по сравнению с гидроксидом алюминия, который находится в виде макрочастиц и соответственно образует меньшее количество контактов цеолит—связующее—цеолит. Можно сделать вывод, что именно соли алюминия образуют коагуляционные связи между частицами катализатора, которые и обуславливают за прочность гранул. Очевиден тот факт, что при увеличении количества гидроксонитратов в связке получаемый гранулированный катализатор обладает более высокими механическими характеристиками.

Альтернативным вариантом является использование готовых основных солей алюминия в качестве связующих при гранулировании адсорбентов и цеолитов. В частности, в работе [19] предлагается использовать гидроксонитраты и гидроксохлориды алюминия, которые после прокаливания при 350—550 °С полностью переходят в Al_2O_3 , придавая гранулам высокую прочность.

В качестве связующих нами были использованы свежеприготовленные основные соли алюминия $Al_2(OH)_5NO_3$, $Al_3(OH)_8NO_3$, $Al_4(OH)_{11}NO_3$ (приведенные формулы не отражают полного состава молекул основных солей алюминия, так как не включают аква-, гидроксо-, оксо- и других групп, характерных для этих соединений). Для их получения к свежееосажденному гидроксиду алюминия постепенно добавляли при перемешивании расчетное количество 40 %-ной азотной кислоты, поддерживая pH среды на уровне 4—6. Для ускорения взаимодействия кислоты с осадком гидроксида смесь нагревали до температуры 50 °С. Необходимо отметить, что образующиеся оксинитраты имеют различное агрегатное состояние: так, соль с соотношением $Al/NO_3 = 2$ представляет собой опалесцирующий раствор (золь), а при соотношении $Al/NO_3 > 2$ — «студень».

Для получения пластичной, хорошо формуемой массы порошок титансодержащего цеолита смешивали с основной солью — оксинитратом алюминия, добавляли необходимое количество воды и плас-

тификатора (карбоксиметилцеллюлозы), тщательно перемешивая в течение 30—40 мин. Затем массу формовали с помощью лабораторного шприца. Полученные гранулы подсушивали на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 120 °С около 3 ч. Прокаливание проводили при 250—450 °С.

При прокаливании равномерно распределенная основная соль оксинитрата алюминия постепенно разлагается с образованием Al_2O_3 , который связывает частицы титансодержащего цеолита в прочный монолит. Именно образование оксида алюминия в уже сформованных изделиях придает им более высокую механическую прочность, чем при использовании в качестве связующего уже «готового» Al_2O_3 .

В результате сравнительных испытаний было установлено, что с увеличением основности связующего при прочих равных условиях механическая прочность образцов гранулированного катализатора уменьшается (табл. 2).

Дальнейшие исследования проводили с использованием 5,6-оксинитрата алюминия $Al_2(OH)_5NO_3$. Для определения оптимального количества связующего была приготовлена серия образцов с различным содержанием Al_2O_3 в готовых гранулах (5—30 мас.%).

Для образцов гранулированного катализатора, полученных данным методом, была определена их механическая прочность и оценена каталитическая активность в процессе эпоксидирования.

Из рис. 2 видно, что с увеличением содержания Al_2O_3 в готовых гранулах прочность возрастает. Однако каталитическая активность образцов снижается, что видно по уменьшению выхода целевого продукта. Механическая прочность при содержании Al_2O_3 10—15 % составляет 54—68 кгс/см², что является достаточным для катализаторов, используемых в реакторах с неподвижным слоем, для проведения жидкофазных реакций [26]. Дальнейшее увеличение количества оксида алюминия приводит к повышению прочности, однако уменьшение выхода целевого эпоксида является более значимым фактором.

Таблица 2

Зависимость механической прочности катализатора от типа связующего

Показатель	Связующее (содержание Al_2O_3 в прокаленном цеолите 15 мас.%)		
	$Al_2(OH)_5NO_3$	$Al_3(OH)_8NO_3$	$Al_4(OH)_{11}NO_3$
Механическая прочность, кгс/см ²	68,2	60,7	55,1

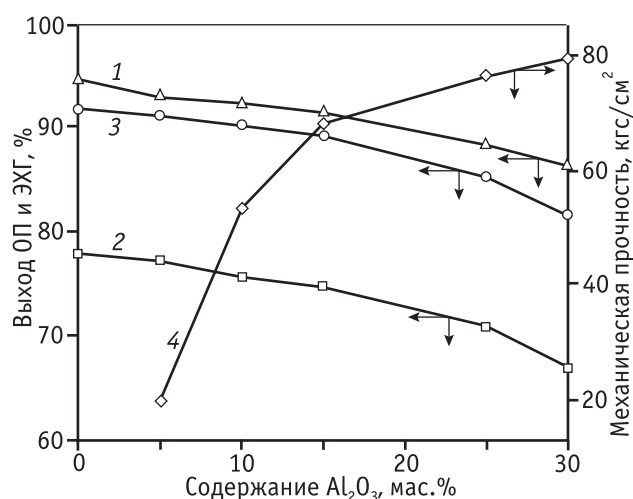


Рис. 2. Зависимость выхода целевого продукта и механической прочности гранулированных образцов от содержания Al_2O_3 в готовых гранулах, мас. %: 1 – выход оксида пропилена в среде метанола при степени превращения пероксида водорода 97 % ($t = 40^\circ C$, $C_{П}^0/C_{ПВ}^0 = 3$, концентрация растворителя 80 мас. %); 2 – выход оксида пропилена в среде изопропилового спирта при степени превращения пероксида водорода 90 % ($t = 40^\circ C$, $C_{П}^0/C_{ПВ}^0 = 3$, концентрация растворителя 80 мас. %); 3 – выход эпихлоргидрина при степени превращения пероксида водорода 95 % ($t = 40^\circ C$, $C_{АХ}^0/C_{ПВ}^0 = 3$, концентрация растворителя 74 мас. %)

Таким образом, для получения каталитически активного, механически прочного гранулированного титансодержащего цеолита в качестве связующего компонента может быть рекомендован 5,6-оксинитрат алюминия в количестве 10–15 мас. % (в пересчете на Al_2O_3). Этапы технологического процесса изготовления гранулированного катализатора методом экструзионного формования с использованием в качестве связующего оксинитрата алюминия следующие:

- 1) получение связующего — 5,6-оксинитрата алюминия;
- 2) смешение порошкообразного титансодержащего цеолита со связующим;
- 3) экструзия гранул катализатора и их предварительная термообработка;
- 4) прокаливание образцов с целью повышения механической прочности.

Гранулированный катализатор, полученный по данной технологии, обладает высокой каталитической активностью, селективностью и механической прочностью в процессе эпоксицирования пероксидом водорода ненасыщенных углеводородов по связи $C=C$.

Для подтверждения того, что при гранулировании титансодержащего цеолита с использованием оксинитрата алюминия в качестве связующего кристаллическая решетка не претерпевает каких-либо изменений (кроме появления рефлексов, относящихся к структуре образуемого в процессе прокаливания $\gamma-Al_2O_3$), был проведен рентгенофазовый анализ образцов порошкообразного и гранулированного катализаторов, полученных в оптимальных условиях. Сравнение рентгенограмм порошка, полученного истиранием гранулированного цеолита, и исходного порошкообразного катализатора (рис. 3) показывает полное совпадение рефлексов в характеристической области углов $2\theta = 23\div 25^\circ$. При этом интенсивность пиков на рентгенограмме гранулированного катализатора несколько меньше, что, вероятно, связано с уменьшением количества основного компонента — титансодержащего цеолита — за счет введения связующего — Al_2O_3 . Кроме того, на

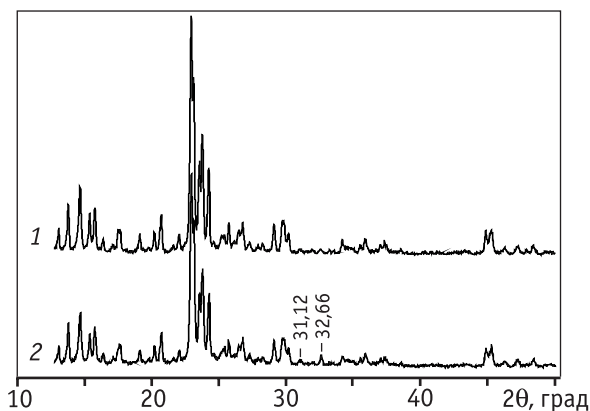


Рис. 3. Рентгенограммы образцов катализатора до и после формования: 1 – порошкообразный катализатор; 2 – гранулированный катализатор

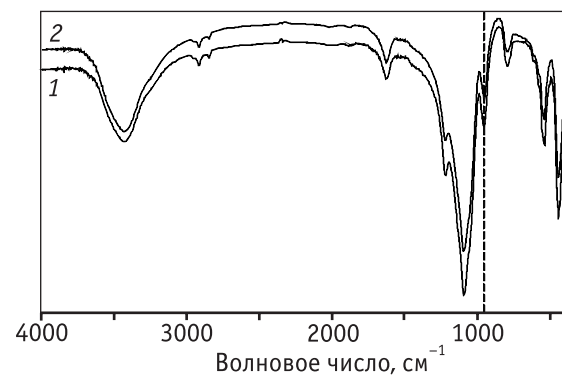


Рис. 4. ИК-спектры образцов титансодержащего катализатора до и после формования: 1 – порошкообразный катализатор; 2 – гранулированный катализатор

Таблица 3
Характеристика пористой структуры
титансодержащего катализатора

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
Порошок	317	0,182
Гранулы	269	0,155

рентгенограмме формованного образца можно отметить увеличение интенсивности рефлексов 31,12 и 32,66°, которые согласно карточке № 09-0440 из картотеки JCPDS, принадлежат оксиду алюминия.

При сравнении ИК-спектров образцов катализатора (рис. 4) до и после гранулирования видно, что характеристическая полоса в области 960 см⁻¹, соответствующая тетракоординированному титану, присутствует в обоих спектрах. Таким образом, инфракрасная спектроскопия, как и рентгенофазовый анализ, подтверждает сохранение структуры титансодержащего цеолита в процессе его формования.

Пористая структура образцов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 3).

Заключение

Проведено систематическое исследование способов формования порошкообразного титансодержащего цеолита, являющегося высокоэффективным катализатором процессов жидкофазного эпексидирования ненасыщенных соединений пероксидом водорода в среде органического растворителя.

Предложен способ формования цеолита, основанный на методе экструзионного гранулирования титансодержащего цеолита со связующим; осуществлен подбор связующего компонента, позволяющего получать механически прочные и каталитически активные гранулы. Оптимальное сочетание механической прочности (≈ 70 кгс/см²) и каталитической активности (высокий выход продуктов) получено на гранулированном титансодержащем цеолитном катализаторе, приготовленном при использовании в качестве связующего 5,6-оксинитрата алюминия в количестве 10–15 % (в пересчете на Al₂O₃).

Методами РФА и ИК-спектроскопии показано, что предложенный способ формования не изменяет структуру титансодержащего цеолита, благодаря чему сохраняются его каталитические свойства.

Разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов жидкофазного эпексидирования позволит создать экологически чистые промышленные производства для получения оксидов олефинов.

Литература

1. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Влияние условий приготовления титансодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпексидирования олефинов пероксидом водорода // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 30–36.
2. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Сообщение 1. Основные методы получения // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 13–18.
3. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Сообщение 2. Физико-химические закономерности процесса // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 32–41.
4. Process for the production of a titanium silicalite shaped body: Пат. 2003078160 США. № 20020204305, заявл. 15.10.2002, опубл. 24.04.2003.
5. Li G., Wang X., Yan H., Liu Y., Liu X. Epoxidation of propylene using supported titanium silicalite catalysts // Applied Catalysis A: General. 2002. Vol. 236. P. 1–7.
6. Process for production of a zeolite-containing molding: Пат. 6491861. США. № 19990424857, заявл. 06.12.1991, опубл. 10.12.2002.
7. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength: Пат. 4859785 США. № 19870075688, заявл. 20.07.1987, опубл. 22.08.1989.
8. Catalyst of silicon and titanium having high mechanical strength and a process for its preparation: Пат. 4701428 США. № 19860854890, заявл. 23.04.1986, опубл. 20.10.1987.
9. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength and a process for its preparation: Пат. 4954653 США. № 19890362509, заявл. 07.06.1989, опубл. 04.09.1990.
10. Catalyst based on zeolite, use and epoxidation method in the presence of this catalyst: Пат. 6603027 США. № 20000555454, заявл. 31.05.2000, опубл. 05.08.2003.
11. Kim W.J., Kim T.J., Ahn W.S., Lee Y.J., Yoon K.B. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of TS-1 Monoliths // Catalysis Letters. 2003. Vol. 91. № 1. P. 123–127.

12. Способ получения гранулированного титансодержащего цеолита: Пат. 2422360 РФ. № 2010100533/05, заявл. 11.01.2010, опубл. 27.06.2011. Бюл. № 18.
13. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Влияние условий приготовления титансодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования олефинов пероксидом водорода // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 30—36.
14. Технология катализаторов / Под. ред. И.П. Мухленова. Л: Химия, 1989. 272 с.
15. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М: Наука, 1986. 303 с.
16. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 1—2. М: Мир, 1972. 1128 с.
17. Дзисько В., Карнаухов А., Тарасова Д. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
18. Способ грануляции адсорбентов: А.С. 196718, № 1063345, опубл. 01.01.1967.
19. Сычев М. Неорганические клеи. Л: Химия, 1986. 152 с.
20. Method for producing a shaped body using a metal oxide sol: Пат. 6551546 США. № 20000646902, заявл. 10.10.2000, опубл. 22.04.2003.
21. Способ получения пропиленоксида: Пат. 2332409 РФ. № 2005138058/04, заявл. 10.05.2004, опубл. 27.08.2008.
22. Тарасова Д., Дзисько В., Гусева М. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей. Ч. 1. Силикагель // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. № 5. С. 1126—1133.
23. Process for the production of a titanium silicalite shaped body: Европейский пат. 1268057. № 20010915393, заявл. 21.03.2001, опубл. 02.01.2003.
24. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды. Аналит. обзор. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1998. 82 с.
25. Исмагилов З., Шкрабина Р., Корябкина Н. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды. Аналит. обзор, Сер. «Экология». Новосибирск, 1998. 50 с.
26. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л: Химия, 1989. 272 с.

UDK 547.1-32:662.74

HUMIC ACID-Fe AS CATALYST FOR COAL LIQUEFACTION

© 2013 г. Qindao Wang¹,
Haoping Wang², Jun Jin²

¹ Vocational and Technology College, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning, P. R. China

² Department of Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning, P. R. China

1. Introduction

The catalysis of iron compounds in the coal liquefaction reaction has been known for a long time. The Germans (Friedrich Bergius at 1913 that led to a Nobel Prize

in chemistry in 1931) found that adding iron to the feed slurry could improve the liquefaction of coal. In certain cases the addition of sulfur to the system could further promote the effect of the iron. Stoichiometry indicated that iron sulfide (FeS) was the ultimate form of the iron in the liquefaction residue. With the advent of X-ray diffraction technique it was confirmed that iron existed as pyrrhotite that is widely considered to be an active phase in coal liquefaction [1—3].

It has been reported that smaller particle size of iron based catalyst precursor was beneficial to increasing the

Wang Qindao – lecturer of Vocational and Technology College, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning, P. R. China. Ph: +86-24-56863325. E-mail: wangqingdao@yahoo.com

Wang Haoping – Professor of Department of Chemistry, School of Chemistry and Materials Science of the same university. Ph: +86-24-56863325. E-mail: whp-a@163.com

Jin Jun – Professor of the same department. Ph: +86-56863325. E-mail: jinjun1956@163.com

catalytic performance [4]. Takao Kaneko et al. present the effect of the highly dispersed γ -FeOOH catalyst on the direct liquefaction of coal. They demonstrate an excellent catalytic activity of highly dispersed γ -FeOOH catalyst for the direct liquefaction of low-rank coal [5]. Liu et al. [6] have developed a so-called *in situ* impregnated iron sulfide catalyst by mixing a coal-containing Na_2S solution with a FeCl_3 solution to produce nano-sized iron sulfides and then precipitate on coal surface. Afterward, they modified *in situ* impregnation method and confirmed that the active phase of catalysts existed mainly as nano-scale γ -FeOOH and FeS, or possibly of Fe/O/S [7].

In recent years, there has been renewed interest in the use of iron-based catalysts for direct coal liquefaction (DCL) because of not only their low cost, environmental friendliness and being disposable, but also their high activity to be competitive with more expensive and nondisposable catalysts in terms of both total conversion and oil yields.

It is well known that carboxylic group ($-\text{COOH}$) bonded to polyaromatic cluster exists dominantly in low-rank coals, and uni- and divalent metal cations can easily exchange proton with $-\text{COOH}$. The catalytic effects of exchanged cations on the liquefaction of coals had been discussed, and it was well recognized that catalysts containing Fe^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} exhibited excellent activity for hydrogenolysis reaction of crude oil or coal [8–12]. However, from the viewpoint of the industrial production, the above-mentioned catalytic method is hardly feasible to be used for liquefaction of coal. Li et al. proposed an inexpensive, highly active and disposable iron-based catalyst with the iron content of 1–15 wt.%, consisted of the active phase of γ -FeOOH, the carrier of liquefied coal and some impurities as well as water, prepared by *in situ* impregnation method [13].

Coal can serve as the support of the iron-based catalyst by ions exchange or impregnation process, which is attributed to the presence of humic acid (HA) in low-rank coals. HA is one of the major components of humic substances which are dark brown and major constituents of soil organic matter humus that contributes to soil chemical and physical quality and are also precursors of some fossil fuels. HA, a chemically heterogeneous compound, possesses various types of functional groups in different proportions and configurations, such as carboxyl ($-\text{COOH}$), amine ($-\text{NH}_2$) and hydroxyl ($-\text{OH}$), and a negative charge in weakly acidic to basic media resulted from deprotonation. The predominant functional group in HA is hydroxyl including phenolic hydroxyls and alcoholic hydroxyls, with

the help of which these molecules can chelate positively charged multivalent ions, such as Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+} . The chelate compounds obtained are able to act as the catalyst for coal liquefaction reaction. The objectives of this paper are two-fold. The first one is to develop active disposable catalyst which is the chelate compounds of iron with humic acid, and would be suitable for coal liquefaction reaction. The second objective is to validate its catalytic activity and preliminary characterized of the catalyst.

2. Experiments section

2.1. Materials

2.1.1. Coals

Coals were sampled from ten different zones in China. Each of them belongs to one of brown coal, long flame coal and bituminous coal, respectively. The elemental and proximate analyses results of the coals are shown in Table 1. The coal sample was ground to less than $75\ \mu\text{m}$ and stored under N_2 atmosphere before use. Humic acid used in this work is from Neimenggu (China). The composition analysis results of humic acid are provided in Table 2.

2.1.2. Oil

The crude oil was sampled from Shengli oilfield, and the vacuum residue was from Liaohe oil refinery. Proximate and ultimate analyses results are shown in Table 3.

2.1.3. Catalysts

Both Fe_2O_3 and FeS used in this work are the reagents with chemical pure. HA-Fe catalysts were prepared by using FeSO_4 and HA with different ratio as starting materials. Two-line ferrihydrite was prepared by using the method proposed by Zhao et al. [14]. An appropriate amount of ammonium hydroxide was added to 1 liter of $0.1\text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution until the pH reached 10. The reddish brown precipitate was filtered, and the cake obtained was dried at $50\ ^\circ\text{C}$ in oven and then ground into fine powder.

2.2. Characterization of HA and HA-Fe

2.2.1. Purification of HA

Briefly, HA was extracted from the sample with $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH at 1 : 10 solid to solution (mass/volume) ratio under N_2 for 4 hours. The suspension was then centrifuged at $4500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ for 30 min, the supernatant was acidified with $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl to pH 1.0. Precipitated HA was separated. In order to minimize the ash content, this procedure was repeated three times.

Table 1

Proximate and ultimate analysis of coals used in this work

Coal	Proximate analysis*			Ultimate analysis				
	M _{adr} %	A _{dr} %	V _{daf} %	C _{daf} %	H _{daf} %	N _{daf} %	S _{daf} %	O _{daf} %
Fushun	2.28	7.33	42.06	81.16	5.64	1.27	0.49	11.44
Huadian	8.20	6.83	47.0	73.39	5.66	1.84	0.40	18.71
Tongchuan	3.12	8.65	31.16	83.05	5.46	1.27	0.65	9.57
Yilan	1.63	9.86	49.00	78.23	6.04	1.44	0.22	14.06
Shulan	8.05	14.79	52.51	72.67	6.00	1.88	0.26	19.19
Yuanbaoshan	4.10	8.58	45.86	74.78	4.75	0.90	1.03	18.54
Meihekou	5.70	5.93	45.96	74.02	5.78	1.83	0.44	17.93
Pingchuan	7.72	5.58	43.25	73.86	5.50	1.26	1.14	18.24
Xifen	3.73	6.17	45.52	76.21	6.10	1.52	0.56	15.61
Baicheng	15.86	8.46	42.47	73.23	4.53	1.00	0.40	20.84

* M_{ad} and A_d are moisture and ash in air dried sample, respectively; V_{daf} – volatile matter in dry ash free (DAF)

Table 2

Ultimate analysis of HA catalyst used in this work

Element	C	H	S	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr
Wt.%	40.14	4.06	2.92	1.03	26.72	0.10	0.30	2.40	6.75	0.12	0.26	3.58	0.12	0.05	0.82 (10.60*)	0.06

* This is the iron content in HA-Fe

Table 3

Properties of heavy oil and vacuum residuum

Property	Heavy oil	Vacuum residuum (Vr)
Density (20 °C), g/cm ³	0.95	1.03
Viscosity (100 °C), cSt	94	1350
Moisture, wt.%	6.0	trace
Total sulphur content, wt.%	1.58	0.35
Ash, wt.%	0.53	0.61
Carbon residue (Con), wt.%	8.29	16.0
Mechanical impurities (m/m), %	0.86	–
Fraction range, °C	–	> 540

2.2.2. The total cation exchange capacity of HA

In a glass flask 0.2M NaOH solution (20 ml) was added to depurative HA (10 mg). Also, a same volume of 0.2M NaOH without HA was prepared as a blank solution. The flask was carefully shaken for 24 h at room tempera-

ture. Then, the suspension was filtrated centrifugally by 0.45 mm membrane filter (Millipore) at 3000 r·min⁻¹ for 15 min, and the residue was washed with double distilled water. Potentiometric titration of filtrate and the washing solution was carried out with 0.1M HCl up to pH of 7.0. The total cation exchange capacity (CEC_t, meq/g), can be expressed as:

$$CEC_t = (V_b - V_s)N/W,$$

where V denotes a solution volume for titration to the sample (V_s) and blank (V_b), ml; N — normality of acid; W — weight of the sample, g.

2.2.3. Carboxyl and Phenolic groups

We added 10 ml of 0.2M (CH₃COO)₂Ca solution to 10 mg of depurative HA. After the same shaking, centrifugation, filtration and washing processes as above-mentioned those, the solution was titrated with 0.01M NaCl + 0.09M NaClO₄ up to pH of 9.8. The cation exchange capacity of carboxyl groups (CEC_c, meq/g) is expressed as:

$$CEC_c = (V_s - V_b)N/W.$$

For phenolic groups, the corresponding value can be calculated by the equation of $CEC_p = CEC_t - CEC_c$.

2.2.4. FT-IR and XRD characterization

FT-IR spectroscopy is useful in the gross characterization of humic compounds for the detection of structural changes caused by chemical modifications and to ascertain and characterize the formation of metal humate complexes. FT-IR spectra of HA-Fe were recorded on KBr pellets (1.0 mg of HA-Fe and 150.0 mg of KBr) using a Perkin-Elmer Spectrum™ GX, FT-IR spectrophotometer.

Japanese Rigaku Dmax-rA X-ray diffractometer with Ni-filtered CuK α radiation is adopted to ascertain the crystal structure of the ferric oxyhydroxides in the HA-Fe.

2.3. Reaction procedure of coals conversion

2.3.1. Dewatering of coals and heavy oil

The coal powder and heavy oil (or residual oil) firstly blended according to a certain percentage in heated reactor equipped with agitator and condensing apparatus. The optimum experiment conditions were found as follows: the temperature of 160 °C and agitation speed of 500 r·min⁻¹. The volatile components and water of the coal and oil were vaporized and subsequently condensed. Thus the water is easily separated from the oil by decantation. Afterwards, the coal-oil mixture was fed into next process.

2.3.2. Co-processing of coal and oil

The reactor is autoclave with agitator. The autoclave was equipped with a cooling coil through which cold water could be passed to reduce the temperature if desired. The temperature of the reactants was continuously monitored.

The liquid products were divided into soluble and insoluble moieties by a Soxhlet extraction method successively using THF, toluene and *n*-hexane as solvents. The total conversion was defined by the percent of converted into THF-soluble compounds. THF-soluble and toluene-insoluble fractions were defined as preasphaltenes, while toluene-soluble and hexane-insoluble fractions were defined as asphaltenes. The percent of converted into hexane-soluble compounds defined as oil yield.

2.4. The analysis of the products from co-liquefaction

The gasoline fraction, diesel fraction, VGO fraction and residue fraction were determined by gas chromatography — mass spectrometric method (HP 6890 GC/HP 5973MS, and HP GC2MSD Workstation). The capillary chromatogram column: 40 m × 0.25 mm; Fischer 500 5 s distillation apparatus (Germany); the carrier gas was nitrogen.

Polycyclic aromatic hydrocarbons were determined by GC-MS total ion current chromatogram analysis using 6890/5973N GC-MS Agilent Technologies. Aromatic hydrocarbons are separated from liquefaction products According SY/T 5119-2008 [27]. HP-5 capillary chromatogram column, 60 m × 0.25 mm; the carrier gas was helium, 1 ml/min; splitless inlet. Temperature program: initial temperature 100 °C and the temperature rose to 320 °C when heating rate was 3 °C/min.

3. Results and discussion

3.1. Characterization results of HA

The CEC values of the HA obtained are: $CEC_t = 7.03$, $CEC_c = 4.81$ and $CEC_p = 2.21$. During the interaction of Fe²⁺ ions with HA, two types of complexes, ionic and non-ionic ones, were formed. The carboxyl and phenolic hydroxyl groups are responsible for the formation of ionic complexes, and the formation of non-ionic complexes involves the carboxyl and carbonyl (keto) groups. Using the method specified by Baruah et al. [15], the distribution ratio of iron in Fe²⁺ complexes, prepared at pH of 8, is ionic Fe/non-ionic Fe = 55 : 45 (wt./wt.).

These results show that a substantial fraction of the mass of the humic acids is in carboxylic acid functional groups, which endow these molecules with the ability to chelate (bind) positively charged multivalent ions. This chelation of ions is probably the most important role of humic acids played with respect to catalysis for coal liquefaction.

3.2. The FT-IR spectrum of HA-Fe

The FT-IR spectrum of HA-Fe (Fig. 1) exhibits the typical major peaks for humic acid: OH stretching vibration and possibly NH stretching vibration (3300—3500 cm⁻¹), two distinct peaks at 2922 and 2852 cm⁻¹

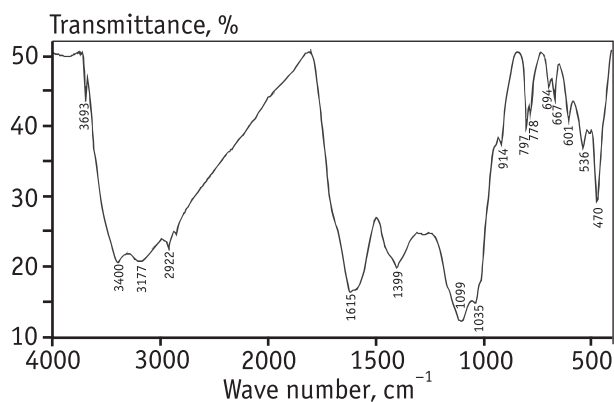


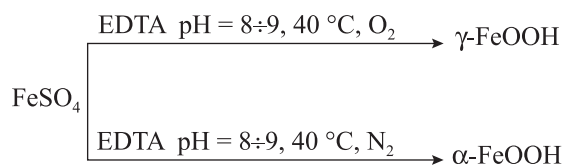
Fig. 1. Fourier transform infrared spectra of humic acid-Fe

(C—H asymmetric vibration, C—H stretching vibration of —CH), aromatic C=C stretching vibration and/or symmetric —COO— stretching vibration ($1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$), —OH and —CO deformation vibration from alcoholic and phenolic —OH and/or —COO— anti-symmetric stretching (1385 cm^{-1}), and —CO stretching vibration and —OH bending vibration of —COOH ($1200\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$).

Generally, the most important characteristic of the IR spectra of HA is the absorption peak at about 1700 cm^{-1} that assigned to C=O stretching vibration. Reaction between metal ion and —COOH functional groups, forming the metal ion complex, results in the disappearance of the absorption band at 1700 cm^{-1} and the appearance of new bands at about 1600 cm^{-1} (symmetric COO— stretching vibration) and 1385 cm^{-1} (antisymmetric COO— stretching vibration). The disappearance of this band also suggests that most of the —COOH groups were converted to the COO— groups [16].

About iron configuration in the catalyst, may be the mixture of γ -FeOOH, α -FeOOH and ferrihydrite. The characteristic absorption peaks of γ -FeOOH locate at wave number = $1150, 1022, 744$ and 468 cm^{-1} , and the peaks at wave number are $888, 795, 625\text{ cm}^{-1}$ belong to α -FeOOH [17–18]. In Fig. 1 the peaks at wave number are $1, 470, 1035\text{ cm}^{-1}$ and $914, 797\text{ cm}^{-1}$ ought to be the characteristic absorption ones of γ -FeOOH and α -FeOOH respectively. However the absorption peaks at wave number 1150 cm^{-1} are not clearly observed in the present spectra. This is because the absorption regions for sulfate and silicate seem to overlap over the main absorption peaks of γ -FeOOH. And sulfate may come from FeSO_4 , which was used for the synthesis catalyst, and silicate is a component of ash in HA. There exist many functional groups and foreign ions nearby FeOOH, so influence on absorption peaks is inevitable. The displacement and cover of adsorption peaks occur usually.

Lepidocrocite (γ -FeOOH) appears to be thermodynamically metastable with respect to goethite (α -FeOOH), and yet the former phase still can form and exist both in nature and laboratory. In simple terms, in laboratory preparative methods of the γ -FeOOH and α -FeOOH are presented as follows:



If air was used, a mixture of γ -FeOOH and α -FeOOH can be obtained. If EDTA is replaced by HA with the ability to chelate, a mixture of γ -FeOOH and α -FeOOH also

may be obtained. In other words, the preparative method of HA-Fe is similar to that of lepidocrocite and goethite. Therefore, there exists FeO_6 octahedron structural unit (FeOOH) in HA-Fe. However, the structure and morphology changed while the linkage of FeO_6 octahedral units in γ -FeOOH and α -FeOOH was considerably distorted by the incorporation of the other anions, such as SO_4^{2-} and humate radical. Meanwhile, the intensities of the corresponding absorption peaks of γ -FeOOH and α -FeOOH decreased.

Ferrihydrite (Fh) is a widespread hydrous ferric oxyhydroxide. Fh only exists as a fine grained and highly defective nanomaterial. The XRD pattern of Fh contains two broadening characteristic diffraction peaks in its most disordered state, and a maximum of six strong diffraction lines in its most crystalline state. The principal difference between these two diffraction end-members, commonly named two-line and six-line ferrihydrites, is the size of the constitutive crystallites. The characteristic absorption peaks in IR spectra of six-line Fh in $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ range are marked as A, B, C, D, E and F and the corresponding wave numbers are $870, 1365, 1493, 1650, 3400$ and 3700 cm^{-1} , respectively [19–20]. Fig. 1 shows that E-line and F-line can be identified clearly, and 1615 cm^{-1} should be ascribed to D-line.

3.3. XRD characterization of the HA-Fe and HA

Fig. 2 and Fig. 3 show the XRD patterns of HA-Fe and HA, respectively. The pattern in Fig. 2 revealed that there exist two iron oxide/oxyhydroxides and clay impurity in the HA-Fe. The iron oxide/oxyhydroxides are α -FeOOH and three-line Fh. The results are in good agreement with that of FT-IR analysis, but pattern of γ -FeOOH is not discovered, indicating that it may exists as highly dispersion or amorphous state.

The formula of ferrihydrite was expressed in various forms, such as $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and

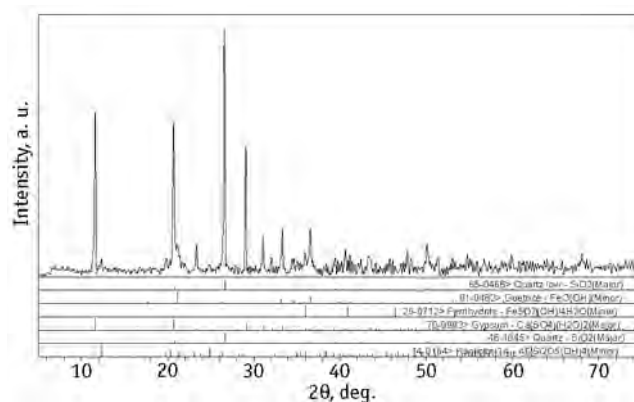


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of humic acid-Fe

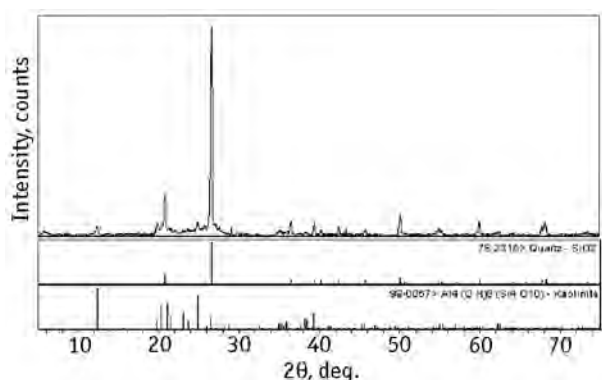


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of humic acid

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ [20–22]. These formulae are essentially equivalent and can be reduced to $\text{FeOOH} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$. The average crystallite size of Fh is unusually small (~ 3 nm). Because of its reactivity and large specific surface area (> 200 m²/g), it had been studied as a catalyst for a number of reactions, identified as amorphous FeOOH [23]. In this work, the catalytic performance of Fh as a catalyst for coal liquefaction was investigated and the results are shown in Table 4.

By comparison in Fig. 2 and Fig. 3, it is found that the diffraction patterns of the HA-Fe and HA are dissimilar. Fig. 3 shows that there is no crystalline of Fh or α - FeOOH , there is only SiO_2 and kaolinite here.

Ultimate analysis indicates that there exist Ti, Mn, Sr etc. metals, which roles in catalytic liquefaction of coal should not be neglected. A highly purified HA, de-iron and other trace metals ($\text{Fe} \leq 0.05$ wt.%), were used to prepare HA-Fe catalyst. The results showed that it is not as good as the original ecology humic acid.

Humic acids are heterogeneous macromolecules derived from chemical, physical and biochemical degradation of organic matter. Their significance comes from the ability to bind and mobilize metals and anthropogenic organic contaminants. It has been observed that, under certain conditions, the interactions between humic acid and iron in the presence of sulfur-donating species are important in the accumulation of various forms of sulfur in coal. The test results indicate that (see Table 2) the iron content of humic acid is approximately 0.8 wt.%. Apparently, the iron in HA is in amorphous state. As a catalyst, their contents are too low.

3.4. Dewatering process

In this work, we use mainly low-rank coal, such as brown coals and small amount of bituminous coal. Brown coals are important energy resources in the near future because of their abundant deposits. But dewatering (dry-

ing) process is necessary prior to use for its liquefaction because their water content is very high, and even reach as high as 60 % by weight for some coals. Current dewatering technology of low-rank coal prior to liquefaction is mainly evaporation drying, resulting in a direct loss of the heat of evaporation (~ 2.3 MJ/kg). Therefore, development of an efficient dewatering process is desired for more utilization of brown coals, especially for the hydro-liquefaction of brown coals. In earlier work [24], we had proposed a method similar to non-evaporating drying process (see 2.3.1). In this process, brown coals are treated under hydrothermal conditions at ~ 200 °C, where upgrading as well as dewatering of brown coals can be realized through the decomposition of oxygen-containing functional groups. This process has several advantages:

1) the method is more effective than evaporation drying. For example, when Shulan brown coal whose water content was 15 wt.% was treated by heavy oil at 150 °C, the water content can be reduced to less than 1 wt.%;

2) there was not water or only trace water in gas products of hydro-liquefaction. So, the adverse influence of water vapor on reaction pressure greatly reduced;

3) in the process, the interaction between coal and heavy oil may breach the crosslink among hydrogen bonds in coal. On the contrary, new hydrogen bonds between oil and coal are formed, which lead to swelling of coal particles with the pore diameter expanding. This is helpful to the coal liquefaction.

3.5. Development of disposable catalysts

3.5.1. Comparison of catalytic performance

The equipments of the reaction see 2.3.2. After air was displaced, the cold H_2 pressure was then raised to the prefixed values (cold H_2 pressure is chosen as 3, 5 or 8 MPa). The reaction mixture was heated to the desired temperature and then was maintained for 1.0–1.5 hour, and the whisk speed was set at 500 r·min⁻¹. Afterwards, heat supply to the reactor was shut off. Gases were collected and analyzed. Experiments were carried out in at least duplicate, in many cases, four replicates were used.

To establish the beneficial effects of the catalyst, test runs were conducted without catalyst, and with iron oxide (Fe_2O_3) plus FeS catalyst and ferrihydrite (two-line) catalyst, respectively. It was anticipated that the activity of iron catalyst (Fe_2O_3 , FeS) would be lower than present catalyst HA-Fe and to compensate for this a much larger amount of iron catalyst was used. The detailed reaction conditions see in Table 4.

The results of the comparison are summarized in Table 4. The addition of catalysts resulted in a dramatic in-

crease in the conversion. Total conversion (THF-soluble) and hexane-soluble compounds (oil yield) without the addition of catalyst were 48.9 % and 30.1 %, respectively. The total conversion and hexane-soluble increased to 78.2 % and 50.6 % with iron catalyst and increased further with the HA-Fe catalyst to 88.2 % and 64.3 %, respectively.

Table 4 clearly shows that the HA-Fe catalyst gave significantly higher conversions under the same reaction conditions. It can therefore be concluded that HA-Fe catalyst has better catalytic performance for coal liquefaction. In addition, Table 4 shows that Fh as catalyst exhibited the quite high activity for coal liquefaction, which was hardly reported in open literatures yet.

Hydrogen consumption is also an important comparison factor of catalytic performance for coal liquefaction. As shown in Table 4, the hydrogen consumptions without catalyst and with the HA-Fe catalyst are 1.7 % and 1.8 %, respectively. However, the percents increase to 2.7 % and 3.0 % when used iron catalyst and Fh catalyst, respectively. This higher hydrogen consumption yields a liquid with higher hydrogen content and a lower THF insoluble content.

3.5.2. The analysis of the oil for co-liquefaction

Tongchuan coal and residual oil was selected as feedstock for co-processing. As a comparison, the hydro-liquefaction of the residual oil was carried out. Reaction conditions were basically the same as that in Table 4, but oil/coal = 2 : 1 (wt./wt.). Three hydrogenation reaction samples were analyzed by RIPP (Research Institute of Petroleum Processing of SINOPEC). The samples properties of the total liquid product are summarized in Table 5.

As shown in Table 5, two systems tested at the different reaction temperatures: 420 and 440 °C, but both have higher oil yield. A primary goal of catalyst development for direct coal liquefaction is to maximize the yield of distillate products while minimizing the conversion to by-product of hydrocarbon gases which unprofitably consume much of the hydrogen.

Table 5 clearly shows that the yield of gasoline fraction (8.75 %) and diesel distillate (54.84 %) is 63.59 % at 420 °C, but it decreased to 55.89 % (7.92 % + 47.97 %) at 440 °C. This is theorized to be due to thermal degradations that produce coke and light gases. Therefore, the better reaction temperature is 420 °C. On the residual oil, the oil yield, including gasoline and diesel, has only 45.60 %, and cut fraction (> 500 °C) is beyond 16.00 %. This means that the quality of the liquid products is improved by coal/oil synergies in co-processing. However, the components of hexane-soluble liquids are complex, the quality of the oil are still far away from the standard, which need to be further refined.

Table 4

Co-liquefaction of Tongchuan coal and vacuum residuum* with and without catalyst**

Catalyst	THF soluble (daf), %	Oil yield (daf), %	H ₂ consumption, wt. %
–	48.9	30.1	1.7
HA-Fe (0.8 %)	88.2	64.3	1.8
Fe ₂ O ₃ + FeS 3 % + 2 %	78.2	50.6	2.7
Ferrihydrite (two-line 1.5 wt. %)	91.4	65.5	3.0

* Concentrated of coal 43.7 %.
** Operating conditions: temperature – 420 °C;
cool H₂ pressure – 8.0 MPa; reaction time – 90 min

Table 5

Product distribution for hexane-soluble liquids

Products	Reaction parameters		
	V _r /T*, % (420 °C)	V _r /T, % (440 °C)	V _r , % (440 °C)
Component			
alkanes	19.10	19.90	11.10
total cyclane	32.10	25.10	28.00
mononuclear aromatics	15.80	15.10	15.70
bicyclic aromatics	11.50	12.40	13.90
tricyclic aromatics	3.30	4.50	5.30
tetracyclic aromatics	1.70	2.70	3.70
pentacyclic aromatics	0.20	1.00	1.30
unidentified alkylbenzene	0.80	1.10	1.70
thiophene	2.30	2.10	2.10
gum	13.20	16.10	17.20
Distillation range			
gasoline fraction (IBP–180 °C)	8.75	7.92	7.47
diesel distillate (180–350 °C)	54.84	47.97	38.13
distillation cut (350–500 °C)	29.30	38.38	37.89
distillation cut (> 500 °C)	7.11	5.73	16.51

* V_r is short for vacuum residuum, T is short for Tongchuan bituminous coal

3.6. Reactivity screening test for various coals

Ten different coals, heavy oil, and one original ecology HA were evaluated during this screening test. The general properties of the coals, the heavy oil and HA used in the test are summarized in Tables 1, 2 and 3, respectively. The

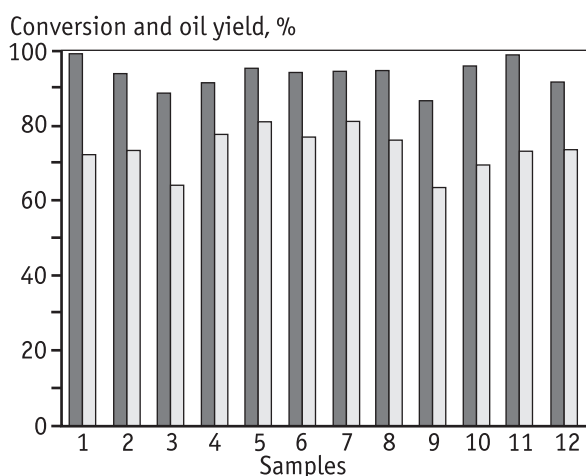


Fig. 4. The total conversion (dark bars) and oil yield (light bars)

Coals: 1 – Huadian (L); 2 – Shulan (L); 3 – Tongchuan (B); 4 – Yuanbaoshan (L); 5 – Pingzhuang (L); 6 – Baicheng (L); 7 – Xifeng (L); 8 – Meihekou (L); 9 – Fushun (S); 10 – Yilan (S).

Humic acid: 11. Heavy oil: 12

L – lignite, B – bitumite, S – sub-bituminous

operating conditions used during reactivity test are given as follows:

heavy oil/coal ratio, wt./wt.	2 : 1
pressure of cool H ₂ , MPa	8
temperature, °C	420
residence time, h	1
Fe in catalyst HA-Fe, wt.%	0.5

The product yields on the coal-oil co-processing using HA-Fe catalyst are shown in Fig. 4. The maximum total conversion of coal-oil is 99.00 %, while the minimum one was 91.30 %. For the oil yield, the highest is 80.70 %, the lowest one is 63.50 %. By comparison with Table 4 it is found that the conversion and oil yield is higher than that of Tongchuan coal.

The results in Fig. 4 show that the best coals are Huadian coal and Yilan coal in terms of the total conversion or oil yield. This may be expressed that, the higher H/C molar ratio is, the better hydrogenation effect is. H/C molar ratios of Huadian coal and Yilan coal are 0.926 and 0.925, respectively. HA, as a precursor of coal, its conversion and oil yield are 98.68 % and 73.00 %, respectively. However, its ash is too high.

4. Conclusion

Recently, research on increasing the activity of iron based catalysts focuses on decreasing the particle size,

increasing catalyst dispersion. Catalysts with highly dispersed active phase, such as iron, can significantly influence conversion of coal in liquefaction [2]. It was widely recognized that a highly dispersed catalyst can be superior to a supported catalyst, because the dispersed catalyst has a close contact with the surface of coal particle, which facilitates the activation and transfer of hydrogen to the coal-derived fragments and reactive sites. Accordingly, finer particles and a higher dispersion of the catalyst species would lead to a higher catalytic activity [5]. Humic acid is partly dissolved in water and complete miscibility with heavy oil, resid etc. solvents, their macromolecules radii can range from 6 to 50 nm, the range of molecular mass (number average molecular weight) is at $9 \cdot 10^3$ – $50 \cdot 10^3$ [25–26]. Fe^{2+} or Fe^{3+} dispersed finely into the HA matrix through the ion exchange with $-\text{COOH}$ groups or chelation with carbonyl group in humic acid macromolecules. Therefore, Fe in HA-Fe exists in a highly dispersed state, which is responsible for the high catalytic activity in DCL.

The characterization results showed that Fe presents in HA in various forms, such as α -FeOOH, ferrihydrite (three-line) and amorphous Fe. In this work, the results of co-liquefaction using HA-Fe catalyst showed distinctly that HA-Fe was more effective catalyst than usual iron pyrite. In addition, the optimization of process of co-liquefaction has been done.

The financial support received from SINOPEC (No. 108106) is greatly appreciated. The authors would like to thank RIPP of SINOPEC for assistance in acquisition of analytic results for Tables 2 and 5. We are indebted to Prof. Jiang Heng and Chu Gang for assistance in IR spectrum and X-ray diffraction.

References

1. Cugini A.V., Krastma D., Lett R.G., Balsone V.D. // Catal. Today. 1994. Vol. 19. P. 395–407.
2. Derbyshire F., Hager T. // Fuel. 1994. Vol. 73. P. 1087–1092.
3. Mochida I., Sakanishi K. // Adv. in Catal. 1994. Vol. 40. P. 39–85.
4. Darab J.G., Linehan J.C., Matson D.W. // Energy & Fuels. 1994. Vol. 8. P. 1004–1005.
5. Kaneko T., Tazawa K., Okuyama N., Tamura M., Shimasaki K. // Fuel. 2000. Vol. 79. P. 263–271.
6. Liu Z., Yang J., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor D.B. // Fuel. 1996. Vol. 75. P. 51–57.
7. Jisheng Zhu, Jianli Yang, Zhenyu Liu, Dady B Dadyburjor, Bing Zhong, Baoqing Li // Fuel Processing Technology. 2001. Vol. 72. P. 199–214.

8. Sugano M., Mashimo K., Wainai T. // Fuel. 1999. Vol. 78. P. 945—951.
9. Taghiei M.M., Huggins F.E., Ganguly B., Huffman G.P. // Energy & Fuels. 1993. Vol. 7. P. 399—405.
10. Taghiei M.M., Huggins F.E., Mahajan V., Huffman G.P. // Energy & Fuels. 1994. Vol. 8. P. 31—37.
11. Sugano M., Suzuki K., Ohki-Ikemizu R., Mashimo K. // Chem. Eng. Trans. 2009. Vol. 18. P. 683—688.
12. Sugano M., Hirano K., Mashimo K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49. P. 1138—1142.
13. Patent CN1778871A China / W.B. Li, G.P. Shu, K.J. Li. 2006.
14. Zhao J., Hugging F.E., Zhen Feng, Huffman G.P. // Clay & Clay Minerals. 1994. Vol. 42. P. 737—746.
15. Baruah M.K., Upreti M.C., Baishya N.K., Dutta S.N. // Fuel. 1981. Vol. 60. P. 971—974.
16. Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C. // Polish J. of Environ. Study. 2007. Vol. 16. P. 671—675.
17. Kwon S.-K., Shinoda K., Suzuki S., Waseda Y. // Corrosion Sci. 2007. Vol. 49. P. 1513—1526.
18. Kwon S.-K., Suzuki S., Saito M., Waseda Y. // Corrosion Sci. 2005. Vol. 47. P. 2543—2549.
19. Seehra M.S., Roy P., Raman A., Manivannan A. // Solid State Comm. 2004. Vol. 130. P. 597—601.
20. Russell J.D. // Clay Minerals. 1997. Vol. 14. P. 109.
21. Towe K.M., Bradley W.F. // J. Colloid and Interface Sci. 1967. Vol. 24. P. 384—392.
22. Fleischer M., Zhao G.Y., Kate A. // Am. Mineral. 1975. Vol. 60. P. 485.
23. Liaw B.J., Cheng D.S., Yang B.L. // J. of Catal. 1989. Vol. 118. P. 312—326.
24. Chun-Zhu Li. Advances in the Science of Victorian Brown Coal. Elsevier, 2004. Chinese edition, 2009. 319 p.
25. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. Second ed. John Wiley & Sons: New York, 1994. 512 p.
26. Kawahigashi M., Sumida H., Yamamoto K. // J. Colloid and Interface Sci. 2005. Vol. 284. P. 463—469.
27. SY/T 5119-2008 (Chinese). Analysis method for fractions of rock extract and crude oil. Petroleum Industry Press: Beijing, China, 2008.

УДК 577.15 + 579.222.7 +
+ 547.262 + 547.264

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ГРИБНЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА ЦЕЛЛЮЛАЗ, ГИДРОЛИЗУЮЩЕГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ

© 2013 г. Е.Н. Ефременко^{1,2},
Н.А. Степанов^{1,2}, Д.А. Гудков¹,
О.В. Сенько¹, В.И. Лозинский³,
С.Д. Варфоломеев^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

³ ИНЭОС РАН, г. Москва

Введение

Широко обсуждаемый сегодня процесс получения биотоплив из возобновляемого целлюлозо-содержащего сырья [1—3] основан на конверсии моносахаридов, образующихся в результате ферментативной обработки исходного субстрата, прошедшего предварительную физико-химическую подготовку. Установлено, что наиболее эффективным является использование комплексов ферментов с различной гидролитической активностью, способных обеспечить комплексную и глубокую деструк-

цию компонентов исходного сырья с обеспечением максимального выхода моносахаров [4—5].

Наиболее эффективно действующий целлюлазный комплекс, синтезируемый и секретируемый микроскопическими грибами [6—7], как правило, содержит эндоглюканазу (EG), экзоглюканазу (СВН) и β-глюкозидазу (BG). EG расщепляет внутренние связи в молекулах целлюлозы, воздействуя на аморфные участки целлюлозных волокон. СВН атакует молекулы целлюлозы и олигосахаридов с

редуцирующего конца, последовательно отщепляя целлобиозные остатки, и действует на кристаллические участки целлюлозы. BG гидролизует молекулы целлобиозы и растворимые олигосахариды до конечного продукта — глюкозы [8].

Именно применение комплексов целлюлаз, состоящих из ферментов трех основных указанных групп для обработки целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) позволяет достигать максимальной степени деструкции исходного субстрата. Получение полного комплекса целлюлаз при культивировании одного продуцента является более экономически привлекательным по сравнению с получением отдельных целлюлаз в процессе культивирования различных продуцентов с последующим приготовлением смеси целлюлолитических ферментов, так называемого «искусственного комплекса» [9].

Среди промышленных микробных продуцентов целлюлаз ведущую роль играют различные культуры мицелиальных грибов [10]. С использованием представителей рода *Trichoderma* [11, 12] выпускаются коммерческие препараты целлюлаз. Однако существенным недостатком этих целлюлазных комплексов является относительно низкое содержание BG, отвечающей за конверсию промежуточных продуктов ферментативного гидролиза целлюлозы в конечный продукт — глюкозу [13].

В отличие от мицелиальных грибов рода *Trichoderma* представители рода *Penicillium* синтезируют ферментные комплексы целлюлаз более сбалансированного состава и эффективнее расщепляют целлюлозу и целлюлозосодержащие отходы, при этом индивидуальные ферменты обладают высокой операционной стабильностью [14–16].

Грибы рода *Aspergillus* осуществляют биосинтез комплексов целлюлаз с широким спектром действия [17, 18], однако активность большинства отдельных

компонентов комплекса недостаточно высока для того, чтобы использовать эти ферментативные комплексы в качестве универсальных для разного рода ЦСС.

Таким образом, интерес к различным мицелиальным грибам, продуцирующим целлюлазные комплексы, существует, и здесь универсальных ферментных препаратов нет.

Вместе с этим биосинтез ферментов при традиционном подходе к решению вопроса их биотехнологического производства сопровождается ростом клеток микроорганизмов и накоплением их биомассы в результате культивирования. Это, как правило, приводит к необходимости решения вопросов, связанных с ее утилизацией [19]. Кроме того, сам процесс накопления биомассы клеток мицелиальных грибов, продуцирующих необходимые ферменты, является достаточно продолжительным (7–14 сут) ввиду низких удельных скоростей роста, характерных именно для этих микроорганизмов [20].

Применение другого подхода к процессу получения гидролитических ферментов, основанного на многократном и длительном использовании клеток мицелиальных грибов в иммобилизованном виде в качестве биокатализатора для биосинтеза и секреции ферментов при наличии индуктора в жидкой питательной среде, привлекательно с точки зрения создания основы принципиально новых технологических решений, позволяющих существенно упростить техническую сторону процесса. В частности, иммобилизация клеток-продуцентов позволяет рассчитывать на упрощение и, следовательно, удешевление стадии отделения биомассы от культуральной жидкости, содержащей ферменты, что, в свою очередь, должно способствовать решению ряда экономических и экологических проблем, связанных с регулярным производством и утилизацией биомассы мицелиальных грибов.

Следует отметить, что в иммобилизованном виде мицелиальные грибы в промышленных процессах практически не используются, имеется лишь несколько научных работ, посвященных исследованию возможности применения иммобилизованных мицелиальных грибов для синтеза ферментов целлюлитического комплекса [21]. Причиной этому является отсутствие эффективных решений по выбору носителя, способного обеспечить длительное метаболически активное состояние иммобилизованных продуцентов целлюлаз. Для иммобилизации мицелиальных грибов известно использование методов адсорбции на нерастворимых носителях [22] или

Ефременко Е.Н. – д-р биол. наук, проф., зав. лаб. Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-31-70. Email: elena_efremenko@list.ru

Степанов Н.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник того же университета. Тел. тот же. Email: na_stepanov@gmail.com

Гудков Д.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же университета. Тел. тот же. Email: Gudkovdenis@gmail.com

Сенько О.В. – науч. сотрудник того же университета. Тел. тот же. Email: senko@enzyme.chem.msu.ru

Лозинский В.И. – д-р хим. наук, проф., зав. лаб. ИНЭОС РАН. Тел.: (499) 135-64-92. Email: loz@ineos.ac.ru

Барфоломеев С.Д. – чл.-кор. РАН, д-р хим. наук, проф., директор ИБХФ РАН. Тел.: (499) 137-64-20. Email: sdvarf@sky.chph.ras.ru

включения спор мицелиальных грибов в гель альгината кальция [23].

В данной работе впервые был использован криогель поливинилового спирта (ПВС) в качестве носителя для иммобилизации клеток мицелиальных грибов, являющихся продуцентами целлюлаз.

Целью данной работы была разработка и определение свойств высокоэффективных гетерогенных биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток мицелиальных грибов, обеспечивающих продуктивный биосинтез комплексов целлюлитических ферментов, способных осуществлять глубокий гидролиз различного ЦСС.

Материалы и методы

В работе использовались мицелиальные грибы *Mucor circinelloides* F-1627, *Rhizopus oryzae* F-873, *Fusarium oxysporum* F-2313, *F. solani* F-819 *Aspergillus terreus* F-728, *A. niger* F-679, *Trichoderma atroviride* F-207, *T. harzianum* F-214, которые поддерживались на агаризованной среде следующего состава: глюкоза — 20 г/л, $MgSO_4$ — 0,2 г/л, $CaCO_3$ — 0,2 г/л, картофель — 200 г, агар — 20 г/л (рН 6,8). Для наращивания спор грибные культуры высевались на чашки Петри с агаризованной средой. После образования спор культуры хранили при +4 °С.

Культивирование мицелиальных грибов проводилось при 32 °С на минимальной среде состава (г/л): $(NH_4)_2SO_4$ — 1,4; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,3; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,0014; KH_2PO_4 — 2,0; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ — 0,3; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,005; $MnSO_4 \cdot H_2O$ — 0,0016; $CoCl_2$ — 0,02; пептон — 1,0; твин-80 — 2,0, содержащей 2 % микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в качестве источника углерода.

Иммобилизация клеток мицелиальных грибов в криогель ПВС проводилась согласно ранее разработанному способу для клеток мицелиальных грибов, осуществляющих биосинтез пектиназ [24].

Однако для получения высокоактивных образцов иммобилизованных биокатализаторов, содержащих в своем составе споры мицелиальных грибов и ПВС, в гранулы при их формировании вводили до 1 % делигнифицированных кукурузных стеблей (влажность 68 ± 2 %) от общей массы.

Для получения этанола из гидролизатов ЦСС, полученных под действием целлюлаз иммобилизованных клеток грибов, в работе использовались иммобилизованные термотолерантные клетки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* T2.

Для накопления дрожжевой биомассы использовалась питательная среда следующего состава (г/л): глюкоза — 20; дрожжевой экстракт — 5,0, триптон — 10. Культивирование клеток дрожжей проводили при 26 °С в аэробных условиях строго до конца логарифмической фазы роста при постоянном перемешивании (150 об/мин) на термостатируемой качалке (IRC-1-U «Adolf Kunner G Apparatebau», Швейцария). Полученную дрожжевую биомассу отделяли при 10000 об/мин в течение 10 мин (центрифуга Beckman 2-21, США) и далее использовали для иммобилизации в криогель ПВС согласно ранее разработанному способу для клеток дрожжей, осуществляющих спиртовое брожение [25].

Для получения органических растворителей (этанол, ацетон, бутанол) из гидролизатов ЦСС, полученных под действием целлюлаз иммобилизованных клеток грибов, использовались иммобилизованные клетки бактерий *Clostridium acetobutylicum* В-1787. Накопление биомассы клеток *C. acetobutylicum* для их иммобилизации в криогель ПВС проводилось в анаэробных условиях при 37 °С в среде следующего состава (г/л): пептон (триптон) — 10; дрожжевой экстракт — 5; глюкоза — 25. Состав биокатализатора был таким же, как описано ранее [26]. Перед проведением ферментации в гидролизатах ЦСС доводили рН до 7, общее содержание глюкозы — до 45 г/л и вносили питательные компоненты. Ферментацию проводили анаэробно при 37 °С в течение 96 ч.

рН в экспериментах контролировали потенциометрически (рН-метр model PBL, Швейцария).

Предобработку ЦСС осуществляли измельчением в планетарной шаровой мельнице активаторного типа в течение 5 мин (центробежное ускорение 300 м/с^2 при частоте вращения барабанов 1290 об/мин). Для контроля эффективности предобработки разных образцов ЦСС проводили визуализацию частиц с использованием светового микроскопа. Достижимый размер частиц находится в диапазоне 5—80 мкм.

Делигнификацию ЦСС проводили 10 М раствором NaOH в течение 3 ч при 80 °С.

Концентрацию глюкозы в среде определяли глюкозидазным методом с применением стандартного реагента фирмы «Импакт» (Россия).

Для количественной оценки целлюлазной активности эндо-, экзо-глюканаз использовали метод, основанный на определении восстанавливающих сахаров, образующихся при действии целлюлаз на карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), микрокристалли-

ческую целлюлозу. Восстанавливающие сахара определяли по модифицированному методу Шомоди-Нельсона [27].

Определение β -глюкозидазной активности проводилось с использованием *n*-паронитрофенил- β -D-глюкопиранозида (*n*-НФГ) в качестве субстрата. Метод основан на определении скорости образовавшегося *n*-нитрофенола, высвободившегося в результате каталитического действия на субстрат β -глюкозидазы [28].

Определение массы сухих гранул с иммобилизованными клетками проводилось по методике [29].

Концентрацию глюкозы, которую теоретически можно получить при ферментативном гидролизе ЦСС, рассчитывали, исходя из химического состава ЦСС, а именно содержания целлюлозы, определенного в работах [3, 30].

Концентрацию этанола и бутанола определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Shimadzu (Япония) с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Температура, поддерживаемая термостатом колонок, была 190 °С, детектора и испарителя — 200 °С.

Результаты и обсуждение

Биокатализаторы на основе клеток мицелиальных грибов, иммобилизованных в криогель ПВС

В ходе первичных исследований для разработки образцов иммобилизованных биокатализаторов, способных осуществлять биосинтез и секрецию целлюлаз, было отобрано три культуры мицелиальных грибов, относящихся к разным родам *Aspergillus terreus*, *Fusarium solani* и *Mucor circinelloides* (рис. 1).

Три отобранных из семи исследованных природных штаммов мицелиальных грибов характеризовались присутствием в синтезируемых ими комплексах основных типов целлюлаз: EG, СВН и ВГ (см. рис. 1). Дальнейшее использование клеток трех родов мицелиальных грибов для получения биокатализаторов было необходимо для того, чтобы определить возможность различного воздействия одной и той же процедуры иммобилизации в криогель ПВС на способность клеток осуществлять биосинтез и секрецию целлюлаз. Для этого приготовленные образцы биокатализаторов помещались в среду с содержанием 1 % делигнифицированных кукурузных стеблей или 2 % березовых опилок в качестве источника углерода.

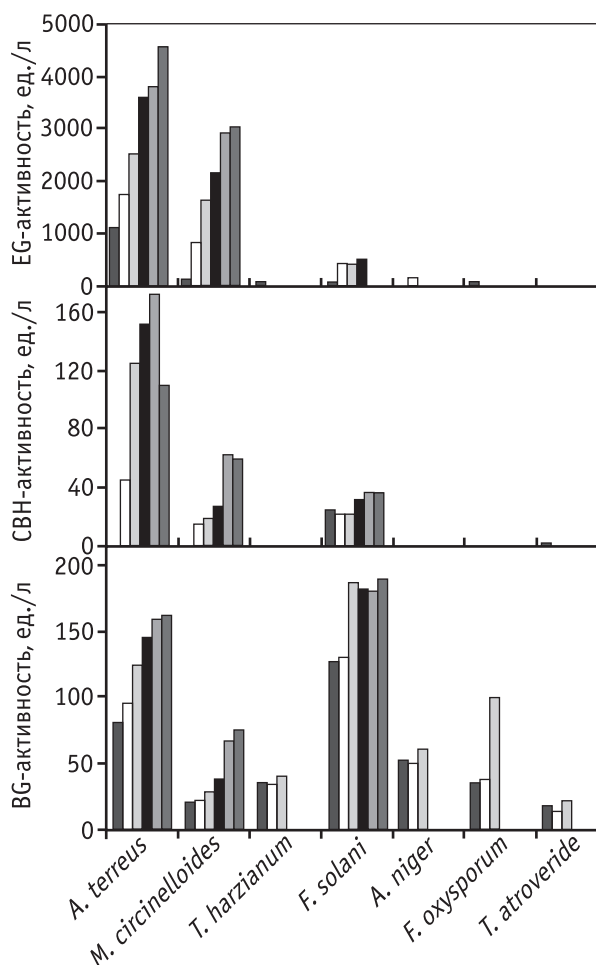


Рис. 1. Целлюлазные активности, детектируемые в средах с мицелиальными грибами после 2 (■), 5 (□), 7 (▤), 9 (▥), 11 (▧), 13 (▨) сут их культивирования (среда с добавлением 1 % делигнифицированных кукурузных стеблей в качестве источника углерода)

Наибольшую целлюлитическую активность в иммобилизованном виде на различных этапах культивирования проявлял мицелиальный гриб *A. terreus* (рис. 2). Следует отметить, что разный уровень детектируемых целлюлазных активностей, а также кинетика накопления этих активностей в питательной среде свидетельствовали о различиях в составе ферментных комплексов, синтезируемых иммобилизованными и свободными клетками одних и тех же мицелиальных грибов (см. рис. 1, 2).

Кроме того, у иммобилизованных и свободных клеток грибов были выявлены различия в кинетике накопления целлюлазных активностей. Так, у иммобилизованных клеток накопление целлюлаз в среде культивирования начиналось значительно раньше. Более высокая и быстрая продуктивность

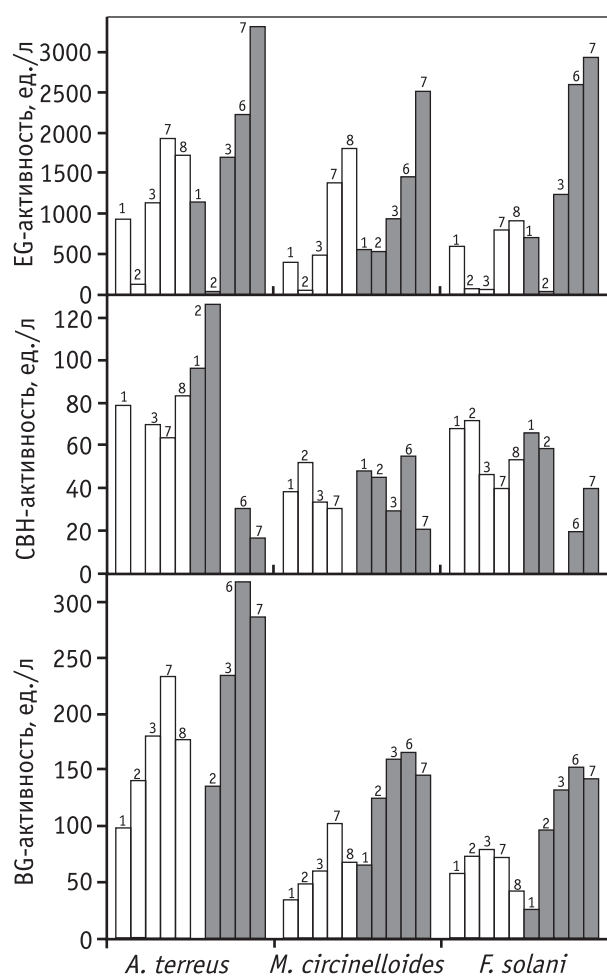


Рис. 2. Целлюлазные активности, детектируемые в средах с иммобилизованными биокатализаторами: □ – среда с добавлением 1 % делигнифицированных кукурузных стеблей в качестве источника углерода; ■ – среда с добавлением 2 % березовых опилок. Цифры над столбцами – количество суток от начала культивирования, соответствующее времени анализа ферментативной активности

иммобилизованных клеток может быть связана с тем, что в иммобилизованном виде клетки мицелиальных грибов лучше приспособлены к синтезу ферментов. Известно, что для мицелиальных грибов, функционирующих при твердофазном культивировании, характерна высокая метаболическая активность [31, 32].

Однако твердофазная ферментация, как известно, по сравнению с глубинным способом культивирования характеризуется рядом недостатков, наиболее значительным из которых является необходимость более продолжительного культивирования клеток [33, 34]. Кроме того, при твердофазном культивировании грибов требуется последующая

экстракция целлюлаз из субстратной массы. Глубинное культивирование свободных клеток позволяет избежать этой стадии, так как секрета целлюлаз осуществляется клетками непосредственно в жидкую питательную среду. Иммобилизация клеток и их культивирование в жидких питательных средах позволяют совместить преимущества глубинного культивирования и твердофазной ферментации, поскольку криогель ПВС выступает в качестве твердой подложки для мицелия и стимулирует поддержание биосинтеза целлюлаз на высо-

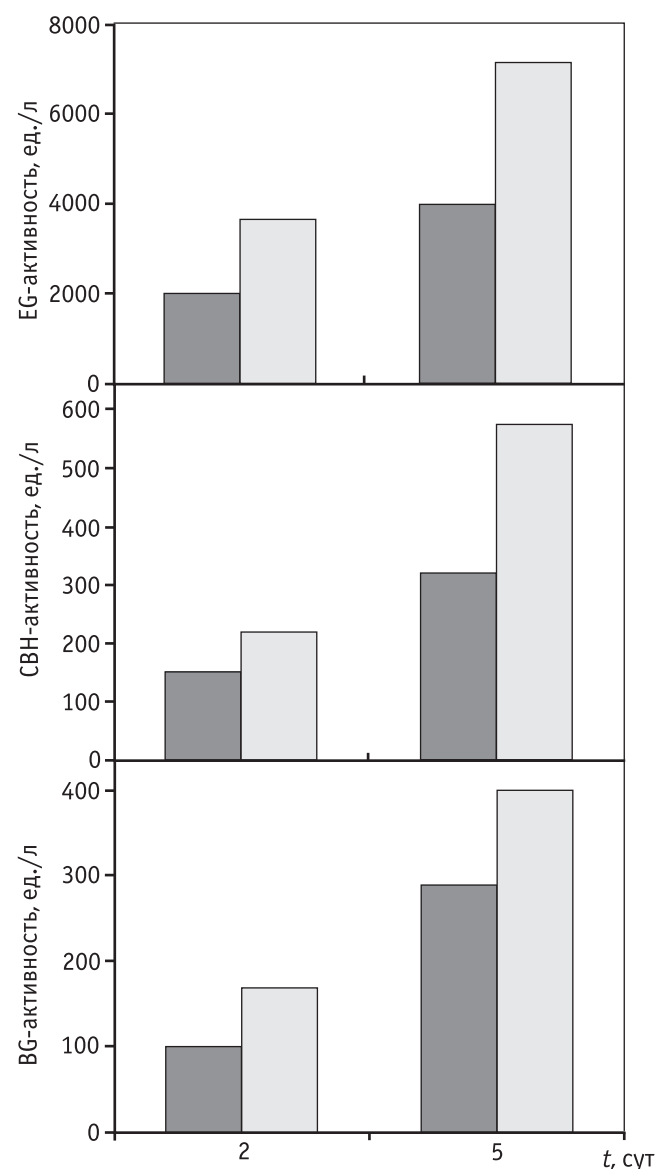


Рис. 3. Накопление активности целлюлаз в среде культивирования образцов иммобилизованного биокатализатора на основе клеток *A. terreus*, содержащего (□) и не содержащего (■) индуктор синтеза целлюлаз в своем составе (1 % делигнифицированные кукурузные стебли)

ком уровне и их секрецию в жидкую среду. Использование иммобилизованных форм гриба позволяет интенсифицировать процесс глубинного культивирования мицелиальных грибов. Наиболее продуктивным оказался штамм мицелиального гриба *A. terreus*, способный осуществлять биосинтез и накопление внеклеточных ферментов целлюлазного комплекса как в свободном, так и в иммобилизованном виде.

С целью повышения продуктивности иммобилизованного биокатализатора непосредственно в его состав были включены индукторы биосинтеза целлюлолитических ферментов, в качестве которых использовались делигнифицированные кукурузные стебли (1 % от общей массы гранулы).

Было показано, что клетки *A. terreus*, споры которого были иммобилизованы в криогель ПВС с добавлением целлюлозосодержащего материала, обеспечивали биосинтез и секрецию полного комплекса целлюлаз, содержащего EG, СВН и ВГ, но при этом уровень целлюлазных активностей для такого иммобилизованного биокатализатора был на 60 % выше уровня аналогичного биокатализатора, исходно не содержащего целлюлозосодержащий материал в своем составе (рис. 3).

Таким образом, была установлена целесообразность одновременного включения в состав гранул и иммобилизованных клеток мицелиального гриба источника углерода, индуцирующего синтез целлюлаз. В дальнейших экспериментах были использованы именно эти целлюлозосодержащие иммобилизованные биокатализаторы.

Биосинтез целлюлазных ферментов иммобилизованными клетками мицелиального гриба *A. terreus* в средах с различными образцами ЦСС

Анализ влияния pH среды культивирования и температуры проведения процесса позволил определить оптимальные условия, необходимые для накопления максимальной активности ферментов целлюлазного комплекса в среде, содержащей МКЦ в качестве источника углерода: pH 5,0–5,5, температура процесса 28 °С. Максимальные значения EG-, СВН- и ВГ-активностей, полученные при данных условиях, достигали 9250, 720 и 400 ед./л соответственно (табл. 1). Дальнейшие эксперименты проводили в указанных условиях.

Поскольку в качестве субстратов ферментов целлюлазного комплекса, секретируемых разработан-

ным биокатализатором, предполагалось использовать сложные по химическому составу образцы различных промышленных и сельскохозяйственных отходов, то дальнейшие исследования проводились с использованием именно таких субстратов. При культивировании иммобилизованных клеток мицелиального гриба в среде, содержащей 2 % измельченных кукурузных стеблей, максимальные значения эндоглюканазной, экзоглюканазной и β -глюкозидазной активностей несколько снизились по сравнению с активностями, зафиксированными в процессе культивирования таких же образцов иммобилизованных клеток в среде, содержащей в качестве индуктора синтеза целлюлаз очищенную МКЦ (табл. 1).

Очевидно, что данная тенденция обусловлена наличием природных ингибиторов клеточного метаболизма и целлюлаз в используемом природном субстрате в отличие от коммерчески доступных очищенных препаратов. Аналогичные тенденции в изменении уровней активностей целлюлаз, продуцируемых свободными клетками, ранее отмечались в литературе [10].

Анализ полученных результатов показал, что увеличение концентрации субстрата (опилок) в среде культивирования от 2 до 5 % (по сухим веществам) положительно сказывается на уровне накопления EG-активности, приводя к ее увеличению в два раза.

При культивировании иммобилизованных клеток в среде, содержащей измельченную рисовую солому в качестве источника углерода, необходимого для биосинтеза целлюлаз, максимальные активнос-

Таблица 1
Максимальные значения активностей ферментов целлюлазного комплекса, детектируемые после культивирования иммобилизованных клеток в течение 6 сут в средах, содержащих различные источники углерода

Концентрация ЦСС в среде (по сухим веществам), %	Активность, ед./л		
	EG	СВН	ВГ
МКЦ	9250	720	400
Кукурузные стебли	8540	550	365
Делигнифицированные дубовые опилки	530	90	65
Березовые опилки	3680	550	390
Березовые опилки	7100	550	330
Рисовая солома	13390	840	400

ти EG, CBH, BG, накапливающихся в культуральной жидкости, превышали те уровни, которые были установлены на других исследовавшихся субстратах. Следует также отметить, что наиболее значительные изменения в уровне детектируемой активности при варьировании субстратов, вводимых в среду для получения целлюлазного комплекса, были отмечены для EG.

Многократное использование иммобилизованных клеток для получения ферментов целлюлазного комплекса

Известно, что иммобилизованные клетки привлекают к себе внимание возможностью их многократного использования для реализации различных биокаталитических процессов [35, 36]. В этой связи была исследована возможность длительного использования иммобилизованных клеток мицели-

альных грибов для получения комплекса целлюлаз на среде, содержащей рисовую солому в качестве источника углерода (рис. 4).

Было установлено, что биокатализатор способен стабильно осуществлять биосинтез и секрецию ферментов целлюлазного комплекса в условиях периодического культивирования при проведении, по крайней мере пяти рабочих циклов с полной заменой питательной среды в конце каждого рабочего цикла. Средняя продуктивность процесса с участием иммобилизованных клеток по EG-, CBH- и BG-активностям составила 1200, 70 и 30 ед./л/сут соответственно. Период полуинактивации разработанного иммобилизованного биокатализатора составил 50 сут.

Культуральные жидкости, содержащие комплекс целлюлаз, секретируемых в среду культивирования иммобилизованными биокатализаторами на основе клеток, были использованы для направленной гидролитической обработки различных образцов ЦСС.

Следует отметить, что в среде культивирования, предназначенной для получения целлюлаз, содержался именно тот источник ЦСС в качестве индуктора синтеза ферментов, который позже обрабатывался полученным комплексом.

Концентрация ЦСС в среде составляла 50 г/л по сухим веществам. Дозировка культуральной жидкости, содержащей целлюлазы и применявшейся для обработки ЦСС, нормировалась к общей концентрации белков и составляла 15 мг общего белка/г сухих веществ ЦСС. Ферментативный гидролиз проводился при 45 °C и pH 5 в течение 40 ч. По окон-

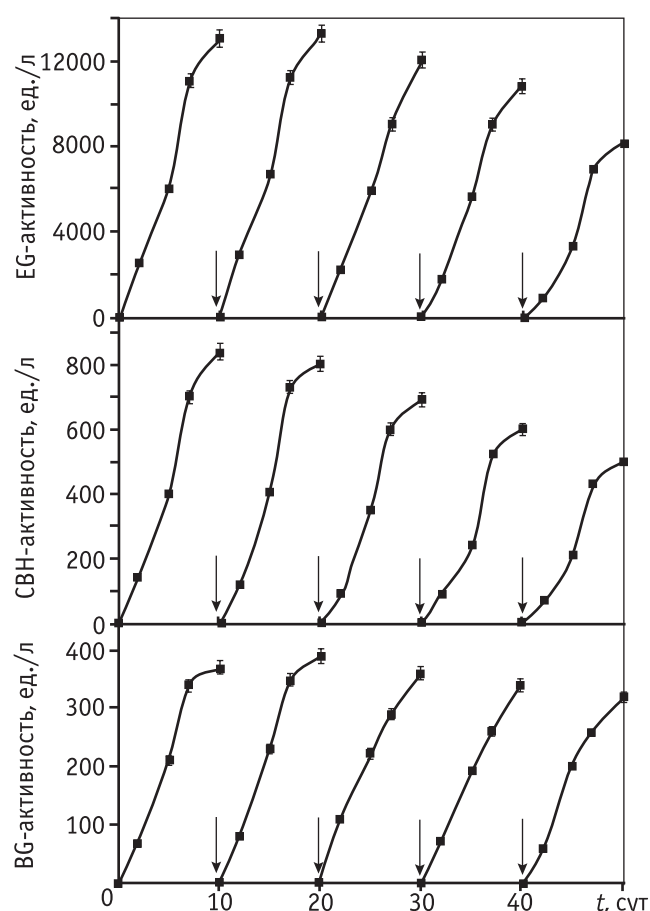


Рис. 4. Динамика накопления целлюлазных активностей в среде периодического культивирования при многократном использовании иммобилизованного биокатализатора. Стрелками указана замена среды в реакторе с иммобилизованными клетками, продуцирующими целлюлазы

Таблица 2
Концентрация и выход глюкозы в ферментализатах различного ЦСС, полученных при использовании культуральной жидкости, содержащей целлюлазы иммобилизованных клеток *A. terreus*

ЦСС	Глюкоза	
	Концентрация, г/л	Выход от теоретически возможного, %
Кукурузные стебли	16,8±0,2	81,9±0,9
Пшеничная солома	17,1±0,3	96,0±1,7
Рисовая солома	18,0±0,1	95,2±0,5
Березовые опилки	14,5±0,3	59,4±1,2
Дубовые опилки	13,9±0,3	51,1±1,1

чании процесса во всех образцах анализировали концентрацию накопившейся глюкозы (табл. 2).

Согласно полученным данным, при ферментативной обработке ЦСС максимальная концентрация глюкозы (18 г/л) была получена при обработке рисовой соломы целлюлазным комплексом, продуцируемым иммобилизованными клетками мицелиальных грибов. Эти данные согласуются с результатами, представленными в табл. 1, из которых следует, что именно этот субстрат обеспечивал максимальный уровень накопления трех основных целлюлазных активностей. При этом выход глюкозы от теоретически возможного уровня составил 95 %. При использовании в качестве деградируемого субстрата опилок выход глюкозы составил более 50 % от теоретически возможного уровня, что может быть связано с исходной недостаточной предобработкой данного сырья перед ферментативным гидролизом.

Получение органических растворителей из ферментативных гидролизатов ЦСС под действием иммобилизованных клеток дрожжей и бактерий

Ферментативные гидролизаты, полученные в результате обработки различных видов ЦСС целлюлазами, секретируемыми иммобилизованными клетками грибов, могут использоваться для получения различных коммерчески значимых продуктов, в частности органических растворителей (этанола, ацетона, бутанола).

Подтверждением этого послужили эксперименты, в которых в качестве катализаторов трансформации полученных сахаров использовались иммобилизованные клетки дрожжей или бактерий [37].

При использовании иммобилизованных клеток термотолерантных дрожжей осуществлялся процесс ферментации гидролизатов различного ЦСС (табл. 3). Реакционная смесь была приготовлена на основе 0,05 М цитратного буфера (рН 5), в которую вводили ЦСС (5 % по сухим веществам) и комплекс целлюлаз в концентрации 15 мг общ. белка/г сухих веществ ЦСС. Процесс проводился при температуре 45 °С в течение 48 ч. По окончании процесса во всех пробах определяли концентрацию накапливающегося этанола (табл. 3).

Выход целевого продукта, согласно полученным данным, составил 86—91 % в зависимости от исходного источника ЦСС.

Таким образом, была показана возможность высокоэффективной конверсии гидролизатов ЦСС,

Таблица 3

Концентрация и выход этанола в процессе конверсии глюкозы, содержащейся в гидролизатах ЦСС, в этанол под действием иммобилизованных клеток дрожжей

ЦСС	Этанол	
	Концентрация, г/л	Выход от теоретически возможного, %
Кукурузные стебли	7,7±0,2	89,8±2,3
Пшеничная солома	7,9±0,1	90,6±1,1
Рисовая солома	8,4±0,1	91,5±1,1
Березовые опилки	6,4±0,3	86,5±4,0
Дубовые опилки	6,1±0,2	86,0±2,2

Таблица 4

Концентрация органических растворителей, накапливающихся в процессе ацетон-бутанол-этанольного брожения ферментативных гидролизатов ЦСС под действием иммобилизованных клеток бактерий

ЦСС	Концентрация, г/л		
	ацетона	бутанола	этанола
Кукурузные стебли	3,0±0,2	9,4±0,3	0,5±0,1
Пшеничная солома	3,6±0,3	10,2±0,2	0,9±0,2
Рисовая солома	3,8±0,3	11,6±0,2	1,2±0,3

полученных под действием целлюлаз иммобилизованных клеток мицелиальных грибов, в биоэтанол.

Для исследования возможности трансформации различного ЦСС в органические растворители использовался иммобилизованный биокатализатор на основе клеток *Clostridium acetobutylicum*, включенных в криогель ПВС (табл. 4).

Максимальная концентрация растворителей 11,6 г/л была достигнута при использовании ферментативного гидролизата рисовой соломы. Следует отметить, что соотношение между концентрациями растворителей оставалось практически одинаковым независимо от типа обработанного ЦСС.

Заключение

Разработан оригинальный гетерогенный биокатализатор в виде клеток мицелиального гриба *Aspergillus terreus*, иммобилизованных в криогель

ПВС с добавлением индуктора синтеза комплекса целлюлаз, включающего эндоглюканазу, экзоглюканазу и β -глюкозидазу. Указанный биокатализатор обладает длительным периодом полуинактивации (до 40 сут) при его 4-кратном использовании для получения комплекса целлюлаз в периодическом режиме.

Впервые показано, что разработанный биокатализатор стабильно сохраняет высокий уровень продуктивности по полному комплексу целлюлаз при использовании различных субстратов-индукторов биосинтеза ферментов: березовых и дубовых опилок, рисовой соломы и делигнифицированных кукурузных стеблей.

Культуральные жидкости, содержащие комплексы целлюлаз, полученные как результат функционирования разработанного иммобилизованного биокатализатора в среде с определенным ЦСС, были использованы для направленной гидролитической обработки того же сырья.

Показана возможность высокоэффективной конверсии полученных гидролизатов ЦСС в органические растворители под действием иммобилизованных клеток дрожжей и бактерий.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта № 16.512.11.2163 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» и гранта РФФИ № 11-04-93002 Вьет_а.

Литература

- Demirbas M.F., Balat M., Balat H. // *Energ. Convers. Manag.* 52 (2011). P. 1815–1828.
- Nigam P.S., Singh A. // *Progr. Energ. Combust. Sci.* 37 (2011). P. 52–68.
- Balat M. // *Energ. Convers. Manag.* 52 (2011). P. 858–875.
- Kumar R., Singh S., Singh O.V. // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35 (2008). P. 377–391.
- Gusakov A.V., Salanovich T.N., Antonov A.I., Ustinov B.B., Okunev O.N., Burlingame R., Emalfarb M., Baez M., Sinityn A.P. // *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 97 (2007). P. 1028–1038.
- Скомаровский А.А., Марков А.В., Гусаков А.В., Кондратьева Е.Г., Окунев О.Н., Беккаревич А.О., Матыс В.Ю., Синецын А.П. // *Прикл. биохим. микробиол.* 42 (2006). С. 674–680.
- Jing D., Li P., Xiong X.Z., Wang L. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 75 (2007). P. 793–800.
- Mandels M. // *In annual reports on fermentation processes.* Vol. 5. Academic Press, Inc., New-York. (1982). P. 35–78.
- Mathew G.M., Sukumaran R.K., Singhania R.R., Pandey A. // *J. Sci. Ind. Res.* 67 (2008). P. 898–907.
- Chinedu N.S., Nwinyi O.B., Okochi V.I. // *Can. J. Pure. Appl. Sci.* 2 (2008). P. 357–362.
- Chandra M., Kalra A.P., Sharma K., Sangwan R.S. // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 36 (2009). P. 605–609.
- Nakari-Setälä T., Penttilä M. // *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (1995). P. 3650–3655.
- Fujii T., Fang X., Inoue H., Murakami K., Sawayama S. // *Biotechnol. Biofuels.* 2 (2009). P. 24.
- Ellouz Chaabounis S., Belguith H., Hassairi I., Rad K.M., Ellouz R. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43 (1995). P. 267–269.
- Mo H., Zhang X., Li Z. // *Process Biochem.* 39 (2004). P. 1293–1297.
- Teixeira Sehnem N., Bittencourt L.R., Camassola M., Dillon A.J.P. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 72 (2006). P. 163–167.
- Dedavid E., Lopes F.C., Silveira S.T., Brandelli A. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 152 (2009). P. 295–305.
- Gao J., Weng H., Zhu D., Yuan M., Guan F., Xi Y. // *Bioresour. Technol.* 99 (2008). P. 7623–7629.
- Williams P.T. // John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-84912-6 (HB); 0-470-84913-4 (PB). (2005) 400 p.
- Thygesen A., Thomsen A.B., Schmidt A.S., Jørgensen H., Ahring B.K., Olsson L. // *Enzym. Microb. Tech.* 32 (2003). P. 606–615.
- Lustaa K.A., Chunga K., Sul W., Park H.S., Shin D. // *Process Biochem.* 35 (2000). P. 1177–1182.
- Hui Y.S. // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 26 (2010). P. 79–84.
- McCabe B.K., Kuek C., Gordon G.L.R., Phillips M.W. // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30 (2003). P. 205–209.
- Пат. 2383618 (РФ). Иммобилизованный биокатализатор для микробиологического получения пектиназа // Е.Н. Ефременко, О.В. Сенько, О.В. Спиричева, С.Д. Варфоломеев, Б.Л. Шаскольский, В.И. Лозинский. 2010.
- Пат. 2322499 (РФ) Способ получения иммобилизованного биокатализатора и биокатализатор для производства спиртосодержащих напитков // Е.Н. Ефременко, Н.А. Степанов, Н.Н. Мартыненко, И.М. Грачева. 2008.
- Efremenko E., Stepanov N., Senko O., Nikolskaya A., Maslova O., Zorov I., Sinitsyn A. // 19-th European Biomass Conference and Exhibition. (2011). P. 1735–1738.
- Ghose T.K. // *Pure. Appl. Chem.* 59 (1987). P. 257–268.
- Kotak A., Bando H., Kaya M., Kato-Murai M., Kuroda K., Sahara Y., Hata Y., Kondo A., Ueda M. // *J. Biosci. Bioeng.* 105 (2008). P. 622–627.

29. Stone K.M., Roche F.W., Thornhill N.F. // *Biotechnol. Techniques*. 6 (1992). P. 207–212.
30. Demirbas A. // *Energ. Convers. Manag.* 50 (2009). P. 2782–2801.
31. Singhanian R.R., Sukumaran R.K., Pilla A., Prema P., Szakacs G., Pandey A. // *Ind. J. Biotech.* 5 (2006). P. 332–336.
32. Toca-Herrera J.L., Osma J.F., Rodrigues Couto S. // *Appl. Microbiol.* 1 (2007). 391–400.
33. Смирнов К.А., Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С. // *Химия растительного сырья*. 3 (2009). С. 161–164.
34. Barrios-Gonzalez J. // *Proc. Biochem.* 4 (2012). P. 175–185.
35. Efremenko E.N., Senko O.V., Zubaerova D.H., Podorozhko E.A., Lozinsky V.I. // In book: *Biotechnology: state of the art and prospects for development* (Ed. G.E. Zaikov), Nova Science Publishers Inc., N.-Y., Ch.11. (2008). P. 103–110.
36. Efremenko E., Stepanov N., Nikolskaya A., Senko O., Gudkov D., Spirichev O., Varfolomeev S. // In book: *18-th European Biomass Conference and Exhibition: From research to industry and markets*, (Eds. J. Spitzer, J.F. Dallemand, D. Baxter, H. Ossenbrink, A. Grassi, P. Helm), ETA-Florence Renewable Energies. (2010). P. 1753–1758.
37. Ефременко Е.Н., Степанов Н.А., Никольская А.Н., Сенько О.В., Спричева О.В., Варфоломеев С.Д. // *Катализ в промышленности*. № 5. 2010. С. 70–76.

В МЕЖДУНАРОДНЫЙ ПРОМЫШЛЕННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ФОРУМ «СТРАТЕГИЯ ОБЪЕДИНЕНИЯ: РЕШЕНИЕ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ НЕФТЕГАЗОВОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСОВ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ»

29–30 октября 2012 г.

Уже пятый год подряд ОАО «ВНИПИНЕФТЬ» проводит форум «Стратегия объединения: решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе» под председательством президента РСХ Иванова В.П. при поддержке РСПП, Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков, Российского союза химиков, Союза нефтегазопромышленников России, ОАО «Газпром нефть», ИНХС РАН, ОАО «ВНИИ НП», ГУП ИНХП РБ, НП «Международная Ассоциация Нобелевского движения», химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

В форуме приняли участие представители Государственной Думы РФ, Московской ТПП, отраслевых российских и зарубежных компаний, НПЗ и НХЗ, проектных и инжиниринговых компаний, институтов, общественных организаций и СМИ.

В первый день форума, проходившем в здании правительства Москвы, на пленарном заседании обсуждались задачи и перспективы развития нефтегазового и нефтехимического комплексов России, вопросы внедрения новых современных технологий

в нефтепереработке и нефтехимии, энергоэффективность и энергосбережение, деятельности НИИГ (национальный институт нефти и газа). В заседаниях приняли участие Шмаль Г.И., президент Союза нефтегазопромышленников России, Рябов В.А., генеральный директор Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков, Дмитриевский А.Н., академик, директор Института проблем нефти и газа РАН. Большой интерес у делегатов вызвали



доклады Капустина В.М., генерального директора ОАО «ВНИПИнефть», Соркина Л.Р., генерального директора ЗАО «Хоневелл», Рачевского Б.С., председателя правления ЗАО «НефтеГазТоп», Шашкова А.А., директора департамента нефтепереработки ООО «НК Альянс УК» и Силина М.А., первого проректора по стратегическому развитию НИУ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, директора НП «НИНГ».

Второй день форума прошел на территории ОАО «Газпромнефть-МНПЗ», который выступил со-организатором мероприятия. Приятным подарком для делегатов стала организованная руководством завода экскурсия по Московскому НПЗ. Заседание по модернизации и особенностям эксплуатации установок каталитического крекинга открыл Никитин А.А., заместитель генерального директора, технический директор ОАО «Газпромнефть-МНПЗ». Он тепло приветствовал участников форума и выступил с докладом о программе развития ОАО «Газпромнефть-МНПЗ» до 2020 г., а более подробно об особенностях эксплуатации и модернизации установки каталитического крекинга Г-43-107 ОАО «Газпромнефть-МНПЗ» рассказал Кузнецов С.Е., главный технолог ОАО «Газпромнефть-МНПЗ». Продолжили выступления Хавкин В.А., заместитель генерального директора ОАО «ВНИИ НП», Далип Сони, директор подразделения технологии каталитического крекинга в псевдоожиженном слое корпорации «Lummus Technology Inc.» и другие.

В секции «Инжиниринговые услуги, современные технологии и оборудование для НПЗ и НХЗ» под



председательством Теляшева Э.Г., директора ГУП ИНХП РБ, приняли активное участие и представили свои современные разработки для отечественной нефтегазопереработки и нефтехимии делегаты от компаний, специализирующихся на производстве и поставках оборудования.

Круглый стол «Роль коммуникаций в развитии нефтегазовой отрасли» под председательством Есиповой И.Ф., председателя Комитета по коммуникациям в ТЭК РАСО, стал новым опытом в проведении данного мероприятия и состоялся в виде интерактивного общения.

Запланированный пресс-брифинг с представителями отраслевых СМИ прошел в режиме активного «живого диалога» и затронул актуальные темы нефтегазовой отрасли.

Форум «Стратегия объединения» является важным событием в деловой жизни Москвы и России в целом. Делегаты имели возможность обмениваться мнениями по ряду вопросов нефтегазового комплекса как в рамках заседаний, так и при неформальном общении, а также установить новые партнерские отношения.

Участники форума отметили интересную тематическую программу, высокий уровень организации мероприятия и выразили благодарность за проведенную экскурсию по Московскому НПЗ.



ЕВГЕНИЙ ЗИНОВЬЕВИЧ ГОЛОСМАН

75 лет со дня рождения

50 лет работы в азотной промышленности

27 декабря 2012 г. исполнилось 75 лет известному специалисту в области промышленного катализа профессору, доктору химических наук, академику РИА и МАНЭБ, заслуженному химику РФ Евгению Зиновьевичу Голосману.

После окончания в 1962 г. Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева Е.З. Голосман по распределению начал работать в новомосковском филиале ГИАП (НИАП, «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»), посвятив ему 50 лет активной творческой жизни.

Е.З. Голосман создал и возглавил сектор (1966), лабораторию (1971), а затем (1978) отдел физико-химических и аналитических исследований, стандартизации и качества, с 2011 г. он — главный научный сотрудник «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Научная деятельность Евгения Зиновьевича была и остается связанной с промышленным катализом. Под руководством Е.З. Голосмана и при его непосредственном участии создано новое научное направление — химия приготовления оксидных и металлоксидных цементсодержащих катализаторов для широкого круга органических и неорганических процессов. В соответствии с разработанной малоотходной технологией организовано промышленное производство цементсодержащих катализаторов в катализаторном цехе «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», на катализаторном производстве Дорогобужского ЗАУ и других предприятиях.

Результаты разработки и исследования никелевых катализаторов на алюмокальциевой основе были обобщены Е.З. Голосманом в кандидатской диссертации (1970), дальнейшие работы по механизму формирования цементсодержащих катализаторов легли в основу докторской диссертации, которую он защитил в 1988 г.

Е.З. Голосман принимал участие в испытаниях и внедрении на химических, металлургических, машиностроительных, нефтехимических заводах ряда разработанных катализаторов: для процессов метанирования, получения защитных атмосфер, синтеза бутиловых спиртов, анилина, низкотемпературной конверсии оксида углерода и др. География



внедрений таких разработок насчитывает около 60 предприятий, охватывая почти все регионы бывшего СССР, позднее — РФ, страны СНГ, а также дальше зарубежье.

Из наиболее значимых достижений последних лет можно отметить разработку, освоение технологии, организацию производства и внедрение в промышленность катализаторов разложения озона серии ГТТ и ГТ на предприятиях химической, медицинской, пищевой и других отраслей, создание нового высокоэффективного катализатора метанирования НКМ-7, катализаторов очистки газов от закиси азота. Разработанные и синтезированные неплатиновые катализаторы серии НТК-10, КДА, НКМ, НКО, ГТТ, ГТ, ФК, КЦ, НТК-10-7 и другие внедрены и эксплуатируются на 170 заводах и предприятиях РФ, СНГ и дальнего зарубежья.

Успешная работа возглавляемых Е.З. Голосманом лаборатории и отдела физико-химических исследований прикладного института, создание нового научного направления во многом определяются хорошими многолетними творческими контактами с ведущими отраслевыми, академическими институтами и вузами Москвы, С.-Петербурга, других городов России, Украины, Азербайджана и пр.

Высокие научные достижения Е.З. Голосмана отмечены заслуженными наградами: в 1997 г. он избран академиком Международной академии экологии, в 2002 г. — академиком Российской инженерной академии.

Е.З. Голосман — лауреат муниципальной премии г. Новомосковска «Человек года» в области науки и научных исследований в 2003 и 2010 гг., лауреат Всероссийского конкурса «Инженер года 2005», лауреат премий им. С.И. Мосина (2005) и им. В.Н. Ипатьева (2009), обладатель грантов губернатора и администрации Тульской области (2000, 2004, 2007, 2009 и 2010).

Евгением Зиновьевичем подготовлено большое число молодых специалистов. Под его руководством выполнено более 200 научно-исследовательских дипломных работ студентами НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева (он работает профессором кафедры технологии неорганических веществ с 1996 г.), технологического института им. Ленсовета (СПб), МГУ им. М.В. Ломоносова, Ивановского химико-технологического и Ереванского госуниверситетов,

Новомосковского политехнического колледжа. Под руководством Евгения Зиновьевича защищено десять кандидатских диссертаций. В настоящее время Е.З. Голосман является научным руководителем нескольких кандидатских диссертаций и научным консультантом двух докторских диссертаций.

Е.З. Голосман — автор более 600 публикаций, в том числе 300 статей, трех монографий по цемент-содержащим катализаторам, 10 брошюр, 90 изобретений и патентов РФ, международных патентов, 300 тезисов докладов международных и российских конференций и др.

В течение 30 лет Е.З. Голосман — заместитель председателя областного правления и более 10 лет — член Центрального правления Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и в 2006 г. награжден Почетным знаком «За заслуги перед РХО им. Д.И. Менделеева».

Евгений Зиновьевич известен публицистической деятельностью: в городских, областных и центральных газетах и журналах им опубликовано около 150 статей по проблемам российской науки, экологии, работы научно-технических обществ, отраслевых НИИ и вузов.

С 2002 г. Е.З. Голосман — активный член редколлегии журнала «Катализ в промышленности».

Редакционный совет и редколлегия журнала сердечно поздравляют Евгения Зиновьевича Голосмана с юбилеем, желают счастья, крепкого здоровья, дальнейших творческих успехов и благополучия.