

Общие вопросы катализа

Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Николаева О.А. **Экспрессная газовая хроматография на поликапиллярных колонках и ее возможности**..... 7

Рассмотрены подходы к ускорению процессов хроматографического анализа. Показано, что наиболее радикальный способ уменьшения времени разделения – использование коротких капиллярных колонок с малым (10–50 мкм) диаметром капилляра. Обсуждаются ограничения по применению таких колонок. Основное – необходимость ввода крайне малого объема пробы. Его можно преодолеть, используя не один капилляр, а пакет из большого количества капилляров малого диаметра, работающий как единая хроматографическая колонка, получившая название поликапиллярной (ПКК). В этом случае объем вводимой в колонку пробы повышается, что дает возможность работать в широком диапазоне концентраций. Рассмотрены разные виды ПКК. Обсуждается механизм уширения хроматографического пика на ПКК и ее свойства. Приведены примеры использования колонки в режиме газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии. Дан пример использования ПКК в каталитических исследованиях.

Ключевые слова: экспрессная хроматография, поликапиллярная колонка, сверхбыстрое разделение, газоадсорбционная хроматография, газожидкостная хроматография.

Катализ в химической и нефтехимической промышленности

Синева Л.В., Козюков Е.А., Ермолаев В.С., Соломо- ник И.Г., Крылова А.Ю., Мордкович В.З. **Получение полностью дейтерированных углеводородов ...** 17

Продемонстрирована возможность получения нового материала – полностью дейтерированных углеводородов синтезом Фишера–Тропша, сделан первый шаг в формировании научно-практической базы для создания полупромышленной установки. Показано отсутствие изотопного эффекта, следовательно, основные характеристики синтеза и получаемых продуктов определяются свойствами катализатора и условиями проведения процесса независимо от того, что используют в исходной смеси — водород или дейтерий. Установлено, что воски с поверхности катализатора удаляются в мягких условиях, это не требует дополнительного оборудования или перенесения катализатора в другой реактор. Выбранный катализатор высоко стабилен и может быть применен в полупромышленной установке для получения полностью дейтерированных восков. Первая оценка свойств новых материалов показала перспективность их применения в качестве растворителей для ЯМР, радиоактивных меток, мишеней, замедлителей нейтронных потоков и др.

General of catalysis

Sidelnikov V.N., Patrushev Yu.V., Nikolaeva O.A. **Rapid gas chromatography on polycapillary columns and its ability**..... 7

Ways to accelerate the process of chromatographic analysis are examined. The best way to reduce the time of separation is the using of short capillary columns with a small (10 – 50 microns) diameter of the capillary. Restrictions on the use of such columns are discussed, the main one is the necessity to introduce a very small sample volume. This restriction can be overcome by using more than one capillary, the package of a large number of small capillaries, which operates as a single chromatographic column, called polycapillary (PAC). In this case, the sample volume increases, what allows to work in a wide range of concentrations. Different types of PAC are considered. The mechanism of the broadening of the chromatographic peak at the PAC and its properties are discussed. Examples of columns in the mode of gas-liquid and gas-adsorption chromatography are presented. Example of the PAC in catalytic studies is shown.

Keywords: rapid chromatography, polycapillary column, ultra-fast separation, gas-adsorption chromatography, gas-liquid chromatography.

Catalysis in chemical and petrochemical industries

Sineva L.V., Kozyukov E.A., Ermolaev V.S., Solomonik I.G., Krylova A.Yu., Mordkovich V.Z. **Fully deuterated hydrocarbons production** 17

The possibility of obtaining a new material (a fully deuterated hydrocarbon by Fischer-Tropsch synthesis) is the first step to create the pilot unit. The isotope effect is absent, i.e. the main characteristics of synthesis and the resulting products are determined by the properties of the catalyst and process conditions, regardless of what is used in the original mixture – hydrogen or deuterium. Removing of wax from the catalyst surface occurs in mild conditions and requires no additional equipment or moving of the catalyst in another reactor. The selected catalyst has high stability and can be applied in a pilot unit for a fully deuterated wax. Evaluation of properties of new materials showed the prospects for their application as solvents for NMR, radioactive labels, targets, inhibitors of neutron fluxes, etc.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, воски, дейтерированные углеводороды.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, waxes, deuterated hydrocarbons.

Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В.

Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Ekimova I.D., Lebedeva N.V., Koshel S.G., Plahtinsky V.V.

Интенсификация процесса окисления изопропилбензола..... 26

Intensification of the oxidation of isopropylbenzene 26

Изучена реакция жидкофазного окисления изопропилбензола в интервале 110–130 °С в присутствии азотсодержащих катализаторов. Найдено, что при использовании *N*-гидроксифталимида и его 3- и 4-метилзамещенных аналогов удается в течение 2–2,5 ч достичь 40–50 % конверсии изопропилбензола при селективности образования гидропероксида изопропилбензола ≥ 90 %. Учитывая масштабы производства фенола, решением проблемы интенсификации процесса окисления изопропилбензола с использованием *N*-гидроксифталимида за счет повышения скорости реакции и конверсии углеводорода при сохранении высокой селективности образования гидропероксида, можно существенно улучшить экономические показатели процесса.

The reaction of liquid phase oxidation of isopropylbenzene in the presence of nitrogen-containing catalysts at 110–130 °C has been studied. It was found that with the use of *N*-hydroxyphthalimid and its 3- and 4-methyl-substituted analogs, there is achievement of the conversion of isopropylbenzene 40–50 % with selectivity of hydroperoxide isopropylbenzene formation ≥ 90 % within 2–2,5 hours. Taking into account the amounts of phenol production, the solution of the problem of isopropylbenzene oxidation with usage of *N*-hydroxyphthalimid by means of increase of the reaction speed and conversion of hydrocarbon together with keeping high selectivity of hydroperoxide, can considerably influence the economic indices of the process.

Ключевые слова: жидкофазное окисление, изопропилбензол, фенол, ацетон, гидропероксид, азотсодержащий катализатор, параметр окисляемости, механизм реакции окисления.

Keywords: liquid phase oxidation, isopropylbenzene, phenol, acetone, hydroperoxide, nitrogen-containing catalyst, indicator of reactivity, mechanism of oxidation reaction.

Данов С. М., Федосов А. Е., Лунин А.В. **Влияние условий процесса на соотношение продуктов жидкофазного окисления нормальных углеводородов C₁₀–C₁₃ пероксидом водорода на титансодержащем катализаторе (TS-1)** 29

Danov S.M., Fedosov A.E., Lunin A.V. **Influence of process conditions on the product ratio of liquid-phase oxidation of normal hydrocarbons C₁₀–C₁₃ hydrogen peroxide on titanium-containing catalyst (TS-1)** 29

Жесткие требования экономического и экологического характера диктуют настоятельную необходимость создания новых технологий получения высших жирных спиртов, которые могли бы заменить существующие процессы, приводящие к образованию большого количества отходов, а также устранить или значительно уменьшить их недостатки. Наибольший интерес в данной области представляют способы, основанные на использовании экологически чистого окислителя – пероксида водорода. В работе изучено влияние условий процесса (начального мольного соотношения реагентов и температуры) на соотношение продуктов (спиртов и кетонов) жидкофазного окисления нормальных углеводородов C₁₀–C₁₃ водными растворами H₂O₂ на гетерогенном катализаторе – силикалите титана (TS-1). Показано, что основными продуктами реакции являются спирты и кетоны, причем соотношение спиртов в реакционной массе уменьшается с увеличением температуры и уменьшении мольного отношения углеводород/пероксид водорода.

Strict economic and environmental require to create a new technologies for producing fatty alcohols, which would replace the existing processes, leading to the formation of large quantities of waste, and eliminate or significantly reduce their disadvantages. The most interest in this area are methods based on the using of environmentally friendly oxidant – hydrogen peroxide. The influence of process conditions (initial molar ratio of reactants and temperature) on the ratio of products (alcohols and ketones) liquid-phase oxidation of normal hydrocarbons C₁₀–C₁₃ aqueous solutions of H₂O₂ on heterogeneous catalyst silikalite titanium (TS-1) is studied. The main reaction products are alcohols and ketones, and the ratio of alcohol in the reaction mass decreases with increasing temperature and decreasing the molar ratio of hydrocarbon/hydrogen peroxide.

Ключевые слова: высшие жирные спирты, селективное окисление, силикалит титана, пероксид водорода.

Keywords: higher fatty alcohols, selective oxidation, silikalit titanium, hydrogen peroxide.

Карташов Л.М., Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Калюжная Т.Л., Ткач Д.В. **Переработка отходов производства метилхлорида в при получении олефинов из природного газа** 36

Изучен процесс газофазного (200–400 °С) каталитического гидродеchlorирования (ГДХ) основных компонентов отходов (CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CCl_4) производства метилхлорида из метана для утилизации отходов в разрабатываемой перспективной технологии получения «легких» олефинов из метана пиролизом метилхлорида. Исследование проведено с использованием лабораторной установки на промышленных катализаторах гидрирования и гидроочистки. Подобраны три каталитические системы и условия, обеспечивающие устойчивый процесс ГДХ. Основные продукты процесса – CH_4 , CH_3Cl , легкие олефины и HCl . При использовании катализатора $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ в продуктах возрастает содержание CH_3Cl и олефинов. Все продукты процесса ГДХ могут быть использованы в технологической схеме получения олефинов, что позволит создать безотходное и сбалансированное по хлору производство олефинов из природного газа (метана). Ввиду значительного образования отходов реализация технологии получения олефинов без стадии ГДХ не представляется возможной.

Ключевые слова: олефины, хлороводород, каталитическое гидродеchlorирование, метилхлорид, пиролиз, окислительное хлорирование, синтез-газ, метилхлорид, метан, хлороформ, тетрахлорид углерода.

Kartashov L.M., Rozanov V.N., Treger Yu.A., Flid M.R., Kalyuzhnaya T.L., Tkach, D.V. **Processing of methyl chloride waste in the production of olefins from natural gas**..... 36

The process of gas-phase (200–400 °C) catalytic hydrodechlorination (GDH), the main components of wastes (CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CCl_4) of methyl chloride production from methane was studied. The process is intended for waste recovery in developed technology for «light» olefins production from methane by pyrolysis of methyl chloride. The study was conducted at the laboratory unit on the industrial catalysts for hydrogenation and hydrotreating. Three catalytic systems and conditions for stable flow of GDH are identified. The main products of the process are CH_4 , CH_3Cl , light olefins, and HCl . Concentration of CH_3Cl and olefins increases in products using a catalyst $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$. All products of GDH process can be used in the technological scheme of olefins production, which is to create wasteless and chlorine balanced production of olefins from natural gas (methane). Implementing of olefins production technology is not possible without GDH stage because of significant waste.

Keywords: olefine, hydrogen chloride, catalytic hydrodechlorination, chloride methyl (CM), pyrolysis, oxidative chlorination, synthesis gas, methylchloride (MC), methane, chloroform, carbon tetrachloride.

Инженерные проблемы. Эксплуатация и производство

Бесков В.С., Бруштейн Е.А., Ванчурин В.И., Головная Е.В., Ященко А.В. **Моделирование окисления аммиака на оксидном блочном катализаторе** 45

Разработана математическая модель окисления аммиака на оксидном блочном катализаторе сотовой структуры. Для уточнения параметров математической модели использованы экспериментальные данные, полученные в опытном реакторе, функционирующем в условиях, соответствующих параметрам агрегата азотной кислоты УКЛ-7. Результаты расчёта выхода оксида азота удовлетворительно совпадают с данными, полученными на опытной установке. Создана программа, позволяющая рассчитывать режимы функционирования промышленных реакторов.

Ключевые слова: математическая модель, окисление аммиака, блочный катализатор, сотовая структура, азотная кислота, константа скорости реакции.

Engineering problems. Operation and production

Beskov V.S., Brushteyn E.A., Vanchurin V.I., Golovnya E.V., Yashchenko A.V. **Simulation of ammonia oxidation process over oxide block catalyst** 45

A mathematical model of ammonia oxidation over oxide block honeycomb catalyst has been developed. Experimental data of pilot-scale unit operating under process conditions equal to those in UKL-7 type commercial nitric acid plant were used for specification of mathematical model. The results of calculation of NO yield coincide with pilot-scale unit's data. The computer program which permits to calculate conditions of industrial reactors' functioning was originated.

Keywords: mathematical model, the oxidation of ammonia, block catalyst honeycomb structure, nitric acid, the reaction rate constant.

Отечественные катализаторы

Стороженко П.А., Турков Г.О., Алешин А.И., Довганюк В.Ф. **Подбор условий термообработки алюмооксидных носителей для повышения качества Pd-катализаторов селективного гидрирования ...** 49

В работе изложены подходы к выбору алюмооксидного носителя для производства корочковых Pd-катализаторов селективного гидрирования с целью повышения их качества. Исследовано влияние температуры прокаливания на механо-физические и текстурные свойства носителя, а также зависимость основных показателей качества катализаторов: срок службы, активность и селективность от условий термообработки носителей. Установлено, что прокаливание оксида алюминия низкотемпературных форм при 800 °C позволяет достичь оптимального соотношения прочностных и текстурных свойств носителя для использования в синтезе катализаторов селективного гидрирования. Сформулированы основные требования к оксиду алюминия, используемому в качестве носителя: высокая механическая прочность на раздавливание (более 4 Н/мм²); однородность материала по прочности, содержание гранул в партии носителя с прочностью менее 4 Н/мм² не более 5 %; потери на истирание в водной и в углеводородной средах не более 1,5 мас.%. Режим термической обработки носителя должен обеспечивать устойчивость текстурных характеристик при окислительной регенерации (450–500 °C).

Ключевые слова: катализатор, палладий, селективное гидрирование, оксид алюминия.

Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильмуллин Р.Р., Сидоров Н.А. **Влияние добавки оксида бора на структуру и активность алюмооксидного катализатора скелетной изомеризации *n*-бутиленов** 55

Важными факторами, снижающими вероятность дезактивации алюмооксидных катализаторов в процессе скелетной изомеризации *n*-бутиленов и повышающих срок службы катализатора являются обеспечение стабильности структуры и поверхностных (активность, состав кислотных центров) свойств катализатора в условиях его эксплуатации. В связи с этим начат подбор промотирующих стабилизирующих добавок. Изучено влияние оксида бора (B₂O₃) и способа введения в γ-Al₂O₃ на изменение его кристаллической и пористой структуры, кислотность поверхности и активность в гидротермальных условиях скелетной изомеризации *n*-бутиленов (τ=200ч, t=540 °C). Установлено, что 2,5 мас.% B₂O₃, введенного в виде борной кислоты на стадии формирования с гидроксидом алюминия, позволя-

Domestic catalysts

Storozhenko P.A., Turkov G.O., Aleshin A.I., Dovganyuk V.F. **Selection of alumina support heat treatment to improve the quality of palladium catalysts for selective hydrogenation** 49

In this paper, the selection alumina support for crusted palladium catalysts of selective hydrogenation to improve their quality were carried. Effect of calcination temperature on the mechanical, physical and textural properties of the support, as well as the dependence of catalysts quality (life time, activity and selectivity) from the heat treatment conditions of support were studied. Calcination of alumina low-temperature forms at 800 °C achieves an optimal balance of strength and textural properties of the support for the synthesis of selective hydrogenation catalysts. Basic requirements for alumina support are: high mechanical strength to crush (more than 40 kg/cm²); strength homogeneity of the material, quantity of granules with the strength less than 4 N/mm² must be less than 5 % of supports batch; losses due to attrition in the water and in hydrocarbon media is not more than 1,5 % wt. The heat treatment must ensure the stability of texture characteristics of support during the oxidative regeneration (450–500 °C).

Keywords: catalyst, palladium, selective hydrogenation, aluminum oxide.

Lamberov A.A., Sitnikova E.Yu., Gilmullin R.R., Sidorov N.A. **Effect of boron oxide additives on the structure and activity of alumina catalyst for skeletal isomerization of *n*-butylene** 55

Stabilizing influence of boron oxide on crystalline and porous structure of alumina in the time of its exploitation in hydrothermal conditions during 200 hours of skeletal isomerization of *n*-butylene is examined with use of complex of physic-chemical methods. It is established, that the most stabilizing effect is to be observed by carrying in of boric acid on stage of aluminium hydroxide mould by its more full interaction and more effective attaching of boron oxide in structure of alumina. Deactivating influence of boron oxide on alumina activity in process of skeletal isomerization of *n*-butylene, caused by formation of significant quantity of strong acid centers, responsible for proceed of cracking and oligomerization processes, is detected. The use of additions, assuring the formation of significant quantity of medium

ет сохранить стабильность кристаллической структуры и текстуры катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом удваивается концентрация сильных кислотных центров, ответственных за процессы крекинга и олигомеризации, что обуславливает снижение активности в отношении целевого продукта и дезактивации катализатора. Развитие работы требует других добавок и оптимального содержания B_2O_3 .

Ключевые слова: скелетная изомеризация *n*-бутиленов, оксид алюминия, оксид бора.

acid centers and minimal quantity of strong acid centers, is recommended with purpose of stabilization of alumina structure.

Keywords: skeletal isomerization of *n*-butylene, alumina, boron oxide.

Катализ и энергосбережение

Королёв Ю.А., Грейш А.А., Козлова Л.М., Копышев М.В., Литвин Е.Ф., Кустов Л.М. **Дегидроксилирование глицерина в водороде на Со-катализаторе Ренея**..... 63

Исследовано дегидроксилирование глицерина на Со-катализаторе Ренея в водороде. Установлено, что с увеличением температуры от 140 до 200 °С при давлении водорода 30 МПа конверсия глицерина возрастает с 14 до 97 %. При продолжительности опыта 20 ч глицерин претерпевает полное превращение, с 40 %-ным выходом 1,2-пропандиола. С повышением давления H_2 от 3 до 8 МПа конверсия глицерина возрастает от 34 до 95%, а выход 1,2-пропандиола увеличивается с 18 до 38%. Максимальный выход 1,2-пропандиола составляет 44% он был получен при 200 °С и давлении водорода 3 МПа. Дегидроксилирование глицерина в водороде на гетерогенных катализаторах может рассматриваться как перспективное направление переработки глицерина, образующегося в качестве побочного продукта в производстве биодизельного топлива из растительных масел и животных жиров.

Ключевые слова: глицерин, кобальт Ренея, дегидроксилирование.

Catalysis and power-saving

Korolev Yu.A., Greysh A.A., Kozlova L.M., Kopyshchev M.V., Litvin E.F., Kustov L.M. **Dehydroxylation of glycerol in hydrogen on Raney Co catalyst**..... 63

Dehydroxylation of glycerol in H_2 atmosphere on Raney Co catalyst was studied. With temperature increasing from 140 °C to 200 °C at 30 atm H_2 conversion of glycerol increased from 14 to 97 %. During 20 hours of experiment the glycerol was completely converted, the yield of 1,2-propanediol was 40 %. The maximum yield of 1,2-propanediol was 44 % and it was obtained at a 200°C temperature and a 30 atm pressure of H_2 . Dehydroxylation of glycerol in a hydrogen atmosphere on heterogeneous catalysts may be a perspective processing of glycerol produced as a byproduct in the production of biodiesel from vegetable oils and animal fats.

Keywords: glycerol, Raney cobalt, Dehydroxylation.

Информационные сообщения

Первый всероссийский научный конкурс «Инновационная инициатива 2009»..... 67

Итоги V конференции и выставки России и стран СНГ по технологиям переработки нефтяных остатков 69

Выставки и конференции в 2010 г. 72

Information

First all-russian scientific contest «Innovation Initiative 2009» 67

V Russia & CIS bottom of the barrel technology conference & exhibition (BBTC 2010) 69

Exhibitions and conferences 2010 announcement.... 72

Хроника

Арсений Валерьевич Артемов (к 60-летию со дня рождения) 78

Chronicle

Arseny V. Artemov (to 60-th anniversary) 78