

На правах рукописи



СМИРНОВ Андрей Анатольевич

**ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ni-СОДЕРЖАЩИХ
СПЛАВОВ И КАРБИДОВ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук
Хромова Софья Александровна

Официальные оппоненты: Волчо Константин Петрович
доктор химических наук, профессор
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск,
главный научный сотрудник

Огиенко Андрей Геннадьевич
кандидат химических наук
Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева СО РАН, г. Новосибирск,
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и химической
технологии СО РАН, г. Красноярск

Защита состоится "23" ноября 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"01" сентября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

О.Н. Мартыанов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С каждым годом все больше возрастает спрос на возобновляемые источники энергии и органическое сырье, например, на растительную биомассу, из компонентов которой можно получать не только топливные продукты, но и различные ценные химические соединения. Особый интерес представляет способ переработки биомассы путем быстрого пиролиза, с получением жидких продуктов, называемых бионефтью. Исследование физико-химических свойств пиролизной жидкости бионефти показало, что содержание воды, кислорода, кокса в бионефти значительно выше, чем в природной нефти [1], а ее состав представляет собой смесь различных ароматических и алифатических кислот, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих продуктов [2]. Состав бионефти обуславливает ее химическую и термическую нестабильность, высокую кислотность и склонность к полимеризации ее компонентов. Ключевой стадией для переработки бионефти является стадия гидрооблагораживания, в ходе которой в результате гидродеоксигенации снижается содержание кислорода, а также протекают реакции гидрирования и гидрогенолиза. При этом различные компоненты бионефти обладают различной реакционной способностью, поэтому для селективного гидрооблагораживания всех типов оксигенатов бионефти применяется поэтапная гидрообработка. Первый этап включает стадию стабилизации при температуре 200-300 °С, на которой происходит мягкое гидрирование с уменьшением содержания наиболее реакционноспособных компонентов (в основном алифатических оксигенатов), что обеспечивает термостабильность бионефти для проведения второй высокотемпературной (300-500 °С) стадии: глубокой деоксигенации стабильных ароматических оксигенатов. Поэтому селективность катализатора в образовании продуктов гидродеоксигенации кислородсодержащих групп или продуктов гидрирования ароматического кольца имеет важное значение для контроля состава конечного сырья. На сегодняшний день высокая стоимость катализаторов на основе благородных металлов и загрязнение получаемого продукта серой в случае традиционных сульфидных катализаторов нефтепереработки делает их не пригодными для использования в процессах гидрооблагораживания бионефти. Основным подходом к решению данной проблемы является использование катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Mo, Cu). Так, Ni-Cu катализаторы обладают более высокой активностью в гидродеоксигенации бионефти и ее

модельных соединений по сравнению с монометаллическими Ni образцами [3-5], а введение молибдена в Ni-содержащие катализаторы повышает их коррозионную устойчивость в кислой среде, снижает выход газообразных продуктов, повышает механическую прочность [6]. Модификация Mo₂C никелем [7] приводит к увеличению активности в гидрообессеривании дибензотеофена. Таким образом, использование многокомпонентных Ni-содержащих катализаторов открывает возможности улучшения их каталитических свойств в процессах гидродеоксигенации бионефти, а также позволяет варьировать селективность процесса с целью получения определенных ценных химических соединений.

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось исследование особенностей формирования биметаллических Ni-Cu, Ni-Mo сплавов и Ni-Mo карбидов и изучение их каталитических свойств в процессе гидродеоксигенации кислородсодержащих соединений – продуктов переработки растительного сырья.

В рамках данной работы решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния состава NiCu-содержащих катализаторов на их активность и селективность в реакции гидродеоксигенации анизола.
2. Изучение влияния температуры восстановления NiMoO_x системы на формирование активной фазы NiMo-катализаторов и определение основных кинетических параметров реакции гидродеоксигенации анизола в их присутствии.
3. Определение закономерностей протекания реакции гидродеоксигенации модельных органических субстратов с различными кислородсодержащими функциональными группами на примере анизола и этилкапрата в присутствии катализаторов на основе Ni- и Mo-содержащих карбидов.

Научная новизна. В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Впервые получены данные о влиянии состава активного компонента NiCu-SiO₂ катализаторов на их активность и селективность по различным маршрутам превращения анизола. Установлен состав активного компонента, представляющий собой никель-медные твердые растворы: один обогащен медью (Cu_{0,95}Ni_{0,05}), а состав второго, с высоким содержанием никеля (Ni_xCu_{1-x}), зависит от соотношения Ni/Cu в предшественнике. Обнаружено, что удельная активность повышается с увеличением содержания никеля в составе биметаллических катализаторов.

2. Впервые детально изучен процесс формирования активных фаз Ni-Mo катализаторов при восстановлении оксидного предшественника $\text{NiMoO}_x\text{-SiO}_2$ водородом в интервале температур 300-750 °C и определена зависимость активности катализаторов, полученных путем восстановления $\text{NiMoO}_x\text{-SiO}_2$ при температурах 470, 570, 750 °C, от их состава. Обнаружено, что коррозионная устойчивость Ni-Mo систем возрастает с увеличением температуры их восстановления за счет увеличения количества металлического молибдена на поверхности катализатора.

3. Установлено, что активность $\text{Ni}_n\text{MoC-SiO}_2$ катализаторов в реакции гидродеоксигенации этилкапрата возрастает с увеличением содержания биметаллических карбидных фаз ($\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{C}$, $\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{C}$). В случае превращения анизола показано, что активность биметаллических карбидных катализаторов повышается с увеличением содержания никеля, входящего в состав Ni-Mo сплава и биметаллических карбидных фаз.

4. Выявлена зависимость селективности образования продуктов превращения анизола от состава Ni-содержащих катализаторов. В случае Ni-Cu и Ni-Mo систем в основном протекает маршрут гидрирования бензольного кольца с последующим гидрогенолизом связи $\text{C}_{\text{алиф.}}\text{-O}$ на $\text{NiMoO}_x\text{-SiO}_2$ катализаторов. Состав карбидных катализаторов также влияет на селективность распределения продуктов превращения анизола: на карбиде молибдена основным маршрутом является гидрогенолиз связи $\text{C}_{\text{аром.}}\text{-O}$, при введении никеля увеличивается вклад маршрута гидрирования бензольного кольца.

Практическая значимость работы. Данные, полученные при выполнении диссертационной работы, могут послужить основой для создания новых никель-содержащих катализаторов с контролируемой селективностью в реакциях гидрирования ароматического кольца, гидрогенолиза C-O связей и декарбоксилирования, которые лежат в основе процесса гидрооблагораживания продуктов деструкции компонентов биомассы (например, пиролизной бioneфти или производных растительных масел) с целью получения ценных химических продуктов и компонентов моторных топлив.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние состава Ni-Cu сплава в составе частиц активного компонента NiCu-SiO₂ катализатора на его активность и селективность образования продуктов

гидрирования ароматического кольца и гидрогенолиза $C_{\text{аром.}}-O$ связи анизола при 280 °С и 6 МПа.

2. Схема восстановления водородом $NiMoO_x-SiO_2$ в интервале температур 300-750 °С, включающая образование $NiMoO_x$ частиц со структурой NiO-типа, MoO_2 и сплавов Ni_xMo_{1-x} с последующим полным восстановлением до металлического Mo и Ni-Mo сплава и дальнейшим образованием трехфазной системы, состоящей из Mo, Ni_3Mo и $Ni_{0.70}Mo_{0.30}$.

3. Кинетические параметры реакции гидродеоксигенации анизола при 300 °С и 6 МПа в зависимости от температуры восстановления оксидного предшественника $NiMoO_x-SiO_2$ (470, 570 и 750 °С).

4. Данные о каталитической активности катализаторов на основе Ni- и Mo-содержащих карбидов с разным соотношением Ni/Mo в гидродеоксигенации модельных органических субстратов с различными кислородсодержащими функциональными группами на примере анизола и этилкапрата.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, все представленные экспериментальные данные были получены лично либо при непосредственном участии соискателя. Автор принимал участие в интерпретации кинетических исследований и данных, полученных физико-химическими методами, участвовал в подготовке докладов для научных конференций и публикаций в рецензируемых журналах.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Second International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals (Lund, 2013), 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012), Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2014), Third International Conference “Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals” (Catania, 2015), IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (St. Petersburg, 2012), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2013) (Acapulco, 2013), XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (CR-20) (Luxemburg, 2012),

Third International Conference "Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals" (CRS-3) (Catania, 2015), Международная молодежная конференция "Функциональные материалы в катализе и энергетике" (Новосибирск, 2012), XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (CR-20) (Luxemburg, 2012), Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2014).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 158 страницах, содержит 64 рисунка и 25 таблиц. Список используемой литературы содержит 242 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность проблемы, формируются цели и задачи диссертационной работы, отмечаются научная новизна, практическая значимость и личный вклад соискателя.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, в котором рассмотрены способы получения компонентов моторных топлив из растительной биомассы, представлены основные характеристики бионефти, полученной из лигноцеллюлозного и триглицеридного сырья, показаны недостатки использования традиционных сульфидных катализаторов и каталитических систем на основе благородных металлов для процессов гидродеоксигенации бионефти. Проведен анализ известных литературных данных о каталитических свойствах Ni-содержащих металлических и карбидных катализаторов в реакциях гидрирования и гидродеоксигенации различных соединений. Показано, что состав катализатора влияет на его стабильность, активность и селективность в реакциях превращения кислородсодержащих соединений. Рассмотрены механизмы гидродеоксигенации на примере известных модельных соединений бионефти. Здесь же приведены основные выводы, обосновывающие цель данной диссертационной работы и выбор объектов для исследования.

Во второй главе указаны материалы, используемые для синтеза катализаторов, подробно представлено описание методик синтеза катализаторов,

экспериментальной установки и условий проведения каталитических экспериментов. Описаны используемые в работе физико-химические методы исследования катализаторов.

Третья глава содержит результаты исследования влияния состава Ni-Cu систем, полученных при сплавлении солей нитратов предшественников, на их каталитические свойства в реакции гидродеоксигенации анизола. Катализаторы были стабилизированы небольшим количеством SiO₂ (~10 %) путем пропитки прокаленных предшественников солей металлов раствором тетраэтоксисилана. При исследовании образцов физико-химическими методами установлено, что во всех катализаторах после восстановления происходит формирование Ni-Cu твердых растворов (Табл. 1).

Таблица 1. Поверхностный и объемный состав катализаторов.

<i>Катализатор</i>	<i>Состав поверхности (РФЭС)</i>	<i>Объемный состав (РФА)</i>	<i>Содержание фаз, вес. % (РФА)</i>	<i>Расчетный состав поверхности активной фазы (Ni_xCu_{1-x})</i>
<i>Ni5Cu85-SiO₂</i>	Ni _{0.11} Cu _{0.89}	Cu _{0.95} Ni _{0.05}	100	Ni _{0.11} Cu _{0.89}
<i>Ni15Cu75-SiO₂</i>	Ni _{0.18} Cu _{0.82}	Cu _{0.95} Ni _{0.05} Ni _{0.64} Cu _{0.36}	67 33	Ni _{0.44} Cu _{0.56}
<i>Ni30Cu60-SiO₂</i>	Ni _{0.14} Cu _{0.86}	Cu _{0.95} Ni _{0.05} Ni _{0.67} Cu _{0.33}	35 65	Ni _{0.19} Cu _{0.81}
<i>Ni45Cu45-SiO₂</i>	Ni _{0.31} Cu _{0.69}	Cu _{0.95} Ni _{0.05} Ni _{0.68} Cu _{0.32}	20 80	Ni _{0.36} Cu _{0.62}
<i>Ni60Cu30-SiO₂</i>	Ni _{0.53} Cu _{0.47}	Cu _{0.95} Ni _{0.05} Ni _{0.78} Cu _{0.22}	10 90	Ni _{0.58} Cu _{0.42}
<i>Ni75Cu15-SiO₂</i>	Ni _{0.61} Cu _{0.39}	Cu _{0.95} Ni _{0.05} Ni _{0.85} Cu _{0.15}	5 95	Ni _{0.64} Cu _{0.36}
<i>Ni85Cu5-SiO₂</i>	Ni _{0.84} Cu _{0.16}	Ni _{0.86} Cu _{0.14}	100	Ni _{0.84} Cu _{0.16}
<i>Ni-SiO₂</i>	Ni	Ni	100	Ni

По данным РФА в катализаторах, содержащих от 15 до 85 вес.% Ni, присутствуют твердые растворы двух типов: один из них имеет постоянный состав Cu_{0.95}Ni_{0.05}, а во втором твердом растворе Ni_xCu_{1-x} содержание никеля растет с увеличением соотношения Ni/Cu в составе катализатора. При этом с повышением содержания никеля в составе катализатора уменьшается количество фазы,

обогащенной медью, и увеличивается доля фазы, обогащенной никелем. Согласно РФЭС, после обработки катализаторов в водороде при 350 °С медь и никель на поверхности катализаторов полностью восстанавливаются до металлического состояния, при этом поверхностный состав активного компонента отличается от объемного. Поэтому, была сделана оценка содержания никеля на поверхности фазы переменного состава, равного отношению разности содержания никеля по данным РФЭС и содержания никеля в фазе $Ni_{0,05}Cu_{0,95}$ к содержанию фазы переменного состава. Полученные данные будут использованы для построения зависимости активности катализаторов от состава поверхности фазы переменного состава.

Для сравнения катализаторов по активности и селективности в реакции гидродеоксигенации анизола были использованы такие характеристики, как *удельная активность катализатора*, равная отношению константы скорости конверсии анизола к удельной поверхности катализатора, определенной по хемосорбции CO, а также *степень ГДО* и *селективность по маршруту гидрирования и гидродеоксигенации* анизола.

Расчет *степени гидродеоксигенации* (ГДО) проводился с использованием данных распределения продуктов реакции от времени, как отношение мольных долей всех продуктов, не содержащих кислород к мольной доли всех продуктов реакции.

Селективность реакции по маршруту гидрирования и деоксигенации определялась как отношение константы скорости реакции по одному из основных маршрутов к суммарной константе скорости превращения реагента.

Исследование катализаторов в гидродеоксигенации анизола при 280 °С и давлении водорода 6 МПа показало, что основными продуктами реакции являются метоксициклогексан и циклогексан, при этом выход метоксициклогексана преобладает. Согласно предложенной схеме реакции, по первому реакционному пути происходит разрыв связи $C_{аром.-O}$ с образованием бензола, который затем превращается в циклогексан, второй маршрут ведет к гидрированию ароматического кольца анизола с образованием метоксициклогексана и циклогексанола. С увеличением содержания никеля в составе АК увеличивается удельная поверхность, которая фактически определяется поверхностными формами Ni. Обнаружено, что значения начальных констант скорости реакции превращения анизола прямо пропорциональны удельной поверхности АК для биметаллических катализаторов

(Рис. 1а). Таким образом, это доказывает различие природы активных центров для моно- и би- металлических катализаторов.

При изучении каталитической активности образцов в реакции гидродеоксигенации анизола было показано, что удельная активность Ni-Cu катализаторов увеличивается с повышением содержания Ni на поверхности частиц активной фазы Ni_yCu_{1-y} , при этом наблюдается падение активности при $y = 0.4 - 0.6$ (Рис. 1б). Схожую зависимость наблюдали Beelen с соавт. [8] при изучении Ni-Cu сплавов в реакции гидрирования циклопропана, Campbell и Emmett [9], Gharpurey с соавт. [10] в реакции гидрирования этилена. Такая «холмообразная» зависимость в каталитических свойствах может быть вызвана изменениями в электронных свойствах Ni-Cu частиц при заполнении свободных делокализованных d-орбиталей никеля в зоне проводимости свободными электронами меди в процессе формирования сплава [11].

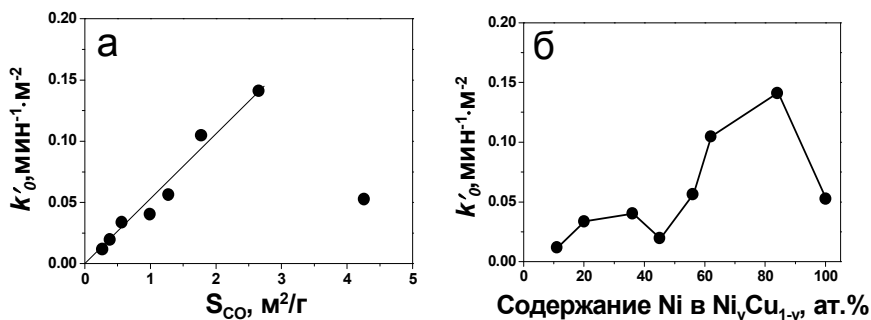


Рисунок 1. (а) – начальные значения констант скоростей превращения анизола от площади поверхности АК, (б) - зависимость удельной активности NiCu-SiO₂ катализаторов от содержания никеля на поверхности Ni_yCu_{1-y}.

Установлено, что наибольшей удельной активностью обладает катализатор с небольшой добавкой меди состава Ni85Cu5-SiO₂, что может объясняться влиянием меди на скорость протекания не только основных, но и побочных реакций, – например, отложение кокса (Табл. 2). На основании полученных значений констант скоростей реакции по основным маршрутам, полученных решением систем уравнений методом Рунге-Кутты обнаружено, что селективность по маршрутам HYD и HDO практически не зависит от содержания Ni в составе активного компонента.

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний Ni-Cu катализаторов в реакции гидродеоксигенации анизола при 280 °С и 6 МПа H₂.

Катализатор	k_p , мин ⁻¹ ·10 ²	Активность, мин ⁻¹ ·м ⁻² ·10 ²	Sel_{HUD} , %	Sel_{HDO} , %	Степень ГДО, %	Содержание углерода, вес. %
Ni-SiO ₂	22.4	5.3	73	27	35	2.1
Ni85Cu5-SiO ₂	37.5	14.1	83	17	8	0.8
Ni75Cu15-SiO ₂	18.6	10.5	88	12	7	0.6
Ni60Cu30-SiO ₂	7.2	5.6	90	10	5	0.5
Ni45Cu45-SiO ₂	4.0	4.0	90	10	9	0.5
Ni30Cu60-SiO ₂	1.9	3.4	90	10	12	0.5
Ni15Cu75-SiO ₂	0.8	2.1	89	11	15	0.3
Ni5Cu85-SiO ₂	0.3	1.1	87	13	35	0.2

Таким образом, использование Ni-Cu катализаторов в процессе гидродеоксигенации при относительно невысокой температуре не приводит к высоким выходам продуктов, не содержащих кислород. Однако они могут применяться в процессах, приводящих к снижению содержания ароматических соединений путем селективного гидрирования бензольного кольца.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния условий восстановления оксидного предшественника NiMoO_x-SiO₂, полученного золь-гель методом, на состав

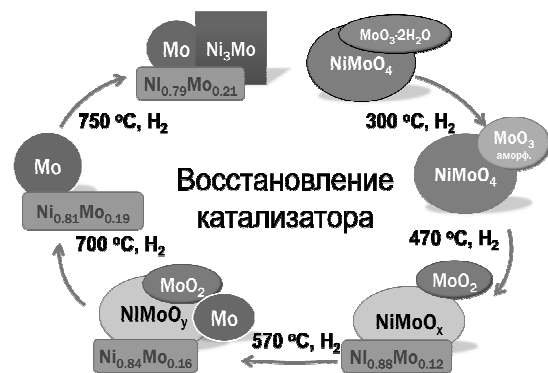


Рисунок 2. Схема восстановления катализатора NiMoO_x-SiO₂

активного компонента и каталитическую активность полученных катализаторов в реакции гидродеоксигенации анизола. Температура восстановления определялась согласно данным ТПВ и составляла 300, 470, 570 и 750 °С. По данным РФА и ТПВ была предложена схема восстановления катализатора (Рис. 2), включающая в себя

последовательное восстановление NiMoO₄ через образование NiMoO_x частиц со структурой NiO-типа, MoO₂ и сплава Ni_{0.88}Mo_{0.12}. При этом восстановлению подвергается менее 30 % никеля в катализаторе. С повышением температуры

восстановления до 570 °С наблюдается образование металлического молибдена, увеличение его содержания в Ni-Mo сплаве и изменение состава смешанного оксида. При температуре 750 °С наблюдается формирование трехфазной системы, состоящей из Mo, Ni₃Mo и Ni_{0,70}Mo_{0,30}. Для определения того, может ли интерметаллид образоваться из NiO-подобных частиц, было проведено дополнительное исследование методом РФА при 700 °С, которое показало, что при данной температуре существует лишь 2-х фазная система, содержащая Mo и сплав состава Ni_{0,81}Mo_{0,19}, из которого затем и формируется конечный интерметаллид. При этом данные РФЭС свидетельствуют о наличии на поверхности катализатора полностью восстановленных частиц никеля во всем интервале температур, тогда как содержание Mo⁰ на поверхности увеличивается с повышением температуры восстановления, а полное восстановление молибдена на поверхности, наблюдается при 750 °С.

Исследование каталитической активности и селективности образцов, восстановленных при 470-750 °С, в реакции гидродеоксигенации анизола показало наличие трех маршрутов реакции: первый - разрыв связи C_{аром}-O с образованием бензола; второй - гидрирование бензольного кольца с образованием метоксициклогексана и циклогексанола. Третий маршрут является побочным и приводит к метилированию ароматического кольца с образованием метиланизолов в качестве промежуточных продуктов. Конечным продуктом реакции является циклогексан, что свидетельствует о высокой гидрирующей и гидродеоксигенирующей способности данных каталитических систем.

Полученные данные также показали, что наибольшей удельной активностью обладает катализатор 750-NiMo-SiO₂. Это вероятно связано с тем, что никель полностью находится в металлическом состоянии (Табл. 3), которое обеспечивает активацию молекулярного водорода. Полученные значения удельной активности NiMo-SiO₂ катализаторов ниже, чем значения удельной активности Ni-Cu систем. Так, для катализатора с соотношением Ni:Cu равным 1:1 удельная активность в реакции превращения анизола при более низкой температуре процесса составляет ~0.04 мин⁻¹·м⁻², в то время как максимальная удельная активность для Ni-Mo системы с полностью восстановленными фазами достигает значений ~0.031 мин⁻¹·м⁻² при более высокой температуре реакции. Как и в случае с Ni-Cu системами, маршрут гидрирования, приводящий к образованию метоксициклогексана, преобладает, что ведет к большому потреблению водорода и низкому содержанию ароматических

соединений в конечных продуктах. Также видно, что значение селективности реакции по двум маршрутам практически не зависит от температуры восстановления $\text{NiMoO}_x\text{-SiO}_2$ катализатора.

Таблица 3. Удельная поверхность катализаторов, определенная по хемосорбции CO , и результаты каталитических испытаний Ni-Mo катализаторов в реакции гидродеоксигенации анизола при температуре 300 °С и давлении водорода 6 МПа.

Катализатор	$S_{\text{сor}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	k_{HDO} $\text{мин}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}\cdot 10^2$	$k_{\text{HУД}}$ $\text{мин}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}\cdot 10^2$	Удельная активность, $\text{мин}^{-1}\cdot\text{м}^{-2}\cdot 10^2$	$\text{Sel}_{\text{HУД}}$, %	Sel_{HDO} , %
470-NiMo-SiO ₂	6.3	0.24	3.81	0.64	94	6
570-NiMo-SiO ₂	5.4	0.157	2.31	0.46	94	6
750-NiMo-SiO ₂	0.4	0.112	1.11	3.075	91	9

Также установлено, что $\text{NiMoO}_x\text{-SiO}_2$ катализаторы обладают высокими значениями степени ГДО (Рис. 2), что делает их более перспективными системами по сравнению с Ni-Cu катализаторами в процессах гидрооблагораживания. Высокие показатели степени ГДО для образцов 470-NiMo-SiO₂ и 570-NiMo-SiO₂ могут быть обусловлены присутствием на поверхности катализаторов значительного количества молибдена в оксидной форме. По данным РФЭС на поверхности этих двух образцов

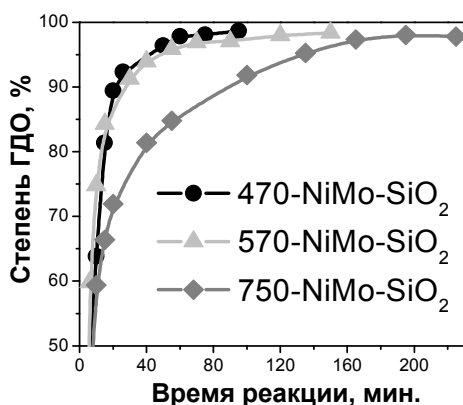


Рисунок 2. Зависимость степени гидродеоксигенации от времени конверсии анизола на NiMo-SiO_2 катализаторах.

присутствует Mo^{4+} , концентрация которого достигает 32 и 19 %, соответственно, и который может выступать в качестве координационно-ненасыщенного центра для дополнительной активации кислородсодержащей органики. Наличие этих центров также является причиной схожей активности и селективности катализаторов, полученных при восстановлении исходного образца при 470 и 570 °С. Отношение Ni/Mo по данным РФЭС для этих двух

систем составляет 0.38 и 0.39, в то время как по данным РФА, соотношение Ni/Mo в сплаве составляет 0.88 и 0.84, соответственно.

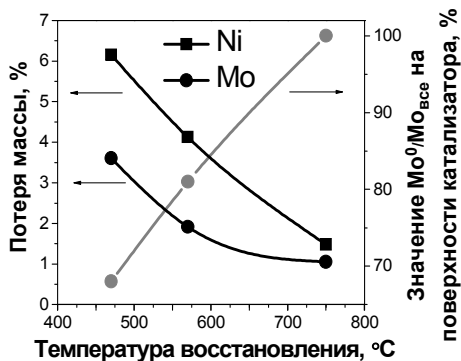


Рисунок 3. Зависимость потери массы Ni и Mo в катализаторе при обработке концентрированной уксусной кислотой при 118 °C от температуры его восстановления.

сплав устойчив в растворах минеральных кислот, при этом скорость коррозии сплава в 10 % HCl при 70 °C снижается в 16 раз с увеличением содержания молибдена с 5 % до 25 % [12].

Таким образом, по совокупности показателей активности, селективности и стабильности Ni-Mo катализаторов было сделано заключение о возможном использовании их для полного гидрирования и гидродеоксигенации кислородсодержащих продуктов переработки растительного сырья и, в частности, бионефти.

Пятая глава содержит данные о влиянии состава Ni- и Mo-содержащих карбидных катализаторов на их активность в процессах гидродеоксигенации анизола и этилкапрата. Также представлены результаты исследования влияния добавок никеля на фазовый состав $Ni_nMoC-SiO_2$ катализаторов, где n представляет собой мольное отношение Ni/Mo = 0, 0.5, 1, 2, 6. Катализаторы были синтезированы модифицированным методом Пекини путем совместного разложения в инертной атмосфере при 400 °C комплексов предшественников молибдена и никеля с лимонной кислотой, которая выступала как в качестве комплексообразователя, так и в качестве источника углерода, необходимого для частичного восстановления оксидных форм никеля при прокатке (подтверждено данными РФА) и образования карбида при

После обработки катализаторов концентрированной уксусной кислотой при 118 °C было обнаружено, что коррозионная устойчивость повышается с увеличением температуры восстановления катализатора (Рис. 3) Это может быть связано с увеличением содержания Ni-Mo сплавов в составе образцов. Так, известно, что при содержании молибдена выше 15 % никель-молибденовый

восстановлении. Все катализаторы были исследованы методом ТПВ, при помощи которого была выбрана температура восстановления 600 °С, которая обеспечивает полное восстановление оксидных форм согласно данным РФА и образование карбидных фаз. Результаты исследования полученных образцов рядом физико-химических методов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Объемный и поверхностный состав карбидных катализаторов.

<i>Катализатор</i>	РФА		РФЭС	
	<i>Состав фаз</i>	<i>Количество фазы, %</i>	$\frac{[Ni]}{[Mo]}$	$\frac{[C^*]}{[Mo^*]}$
$MoC-SiO_2$	$\beta-Mo_2C$	100	0	0.17
$Ni_{0.5}MoC-SiO_2$	$\beta-Mo_2C$	66	0.26	0.22
	Mo_3Ni_2C	10		
	$Ni_{0.85}Mo_{0.15}$	24		
$Ni_1MoC-SiO_2$	$\beta-Mo_2C$	37	0.48	0.16
	$Ni_6Mo_6C_{1.06}$	9		
	Mo_3Ni_2C	20		
	$Ni_{0.85}Mo_{0.15}$	34		
$Ni_2MoC-SiO_2$	$\beta-Mo_2C$	53	1.06	0.12
	$Ni_6Mo_6C_{1.06}$	11		
	Mo_3Ni_2C	24		
	$Ni_{0.88}Mo_{0.12}$	12		
$Ni_6MoC-SiO_2$	$\beta-Mo_2C$	2	3.66	0.01
	Mo_3Ni_2C	2		
	$Ni_{0.9}Mo_{0.1}$	96		
$Ni(C)-SiO_2$	Ni	100	$\frac{[C^*]}{[Ni^*]} = 0.16$	

* - атомное соотношение, посчитанное для пика C1s в районе 281.8 эВ и 283.0 эВ (карбидный углерод), пика Mo3d_{5/2} в районе 228.0 эВ (карбид молибдена, Ni-Mo сплав) и пика Ni2p_{3/2} в районе 850.4 эВ (карбид никеля).

По данным РФА установлено, что во всех биметаллических катализаторах после восстановления происходит формирование трех основных фаз: $\beta-Mo_2C$, Mo_3Ni_2C и Ni_xMo_{1-x} . В образцах с содержанием никеля от 40 до 60 вес.% присутствует

карбидная фаза Ni_6Mo_6C , а при восстановлении монометаллических Mo- и Ni-содержащих образцов наблюдается формирование $\beta-Mo_2C$ и крупных частиц Ni^0 , соответственно. Для восстановленных образцов по данным РФЭС соотношение $[C^*]/[Mo^*]$ снижается с уменьшением доли молибдена в составе катализатора, что говорит об образовании фазы биметаллического карбида NiMoC на поверхности катализатора. Кроме того на поверхности катализатора Ni(C)-SiO₂ обнаружена фаза карбида никеля.

Показано, что основными маршрутами превращения этилкапрата являются маршрут гидрирования, приводящий к образованию декана, и декарбоксилирование (DCO), в ходе которого образуется нонан. В зависимости от используемого катализатора наблюдалось образование промежуточных продуктов гидрирования – декановой кислоты и деканола. В продуктах реакции присутствовало небольшое количество деканового эфира декановой кислоты, который не учитывался при расчете кинетических данных. При изучении превращения анизола установлено, что по первому реакционному пути осуществляется реакция гидродеоксигенации (HDO) с гидрогенолизом связи C_{аром.}-O и образованием бензола – основного продукта превращения анизола на MoC-SiO₂ катализаторе, который затем гидрируется до конечного продукта – циклогексана в случае Ni-содержащих образцов. По второму маршруту происходит процесс гидрогенолиза связи O-CH₃ анизола с образованием фенола с дальнейшим формированием циклогексена. По третьему маршруту (HYD) протекает гидрирование ароматического кольца анизола с образованием метоксициклогексана, который затем на никелевых катализаторах гидрируется до циклогексена.

На основании распределения продуктов реакции была предложена кинетическая модель и рассчитаны значения констант скорости реакции по основным маршрутам превращения анизола и этилкапрата, а также определены значения степени гидродеоксигенации (ГДО) при 50% конверсии анизола в зависимости от используемого катализатора (Таблица 5). Установлено, что наибольшую степень ГДО имеют биметаллические катализаторы состава Ni_{0,5}MoC-SiO₂ и Ni₁MoC-SiO₂, а наименьшим значением обладает монометаллический Ni-содержащий катализатор. Показано, что значения степени ГДО для биметаллических систем возрастают с увеличением содержания молибдена в составе катализатора.

Таблица 5. Значение констант скорости реакции ($10^2 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) превращения анизола и этилкапрата при 320°C , $P_{\text{H}_2}=6$ МПа на карбидных катализаторах и степень ГДО анизола при 50 % конверсии.

Катализаторы	Константы скорости превращения					Степень ГДО анизола, %
	этилкапрата		анизола			
	k_{DCO}	k_{HYD}	k_{HDO}	k_{HYD}	$k_{\text{O-CH}_3}$	
MoC-SiO_2	0.38	3.2	0.80	0.047	0.27	85
$\text{Ni}_{0,5}\text{MoC-SiO}_2$	0.32	1.3	0.34	0.15	0.34	94
$\text{Ni}_1\text{MoC-SiO}_2$	0.26	1.6	0.45	0.028	0.41	94
$\text{Ni}_2\text{MoC-SiO}_2$	1.3	3.4	0.55	0.17	0.41	88
$\text{Ni}_6\text{MoC-SiO}_2$	0.24	0.21	0.54	0.34	0.32	76
Ni(C)-SiO_2	0.046	0.099	0.50	0.70	0.66	67

В результате сравнения удельной активности карбидных катализаторов в гидродеоксигенации анизола и этилкапрата обнаружено, что для образца Ni(C)-SiO_2 $A_{\text{уд}}$ в гидродеоксигенации этилкапрата/анизола намного ниже, чем для других

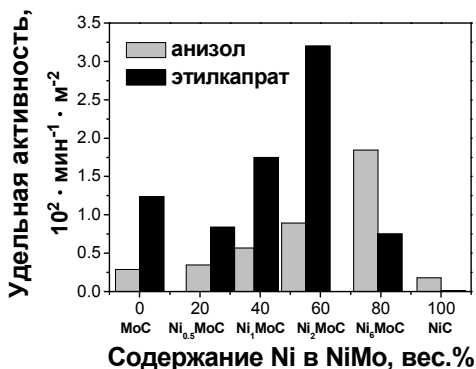


Рисунок 4. Зависимость значений удельной активности от содержания никеля в составе Ni-Mo карбидных катализаторов.

карбидных систем (Рис. 4). При этом значение удельной активности катализаторов в ГДО этилкапрата возрастает с увеличением содержания Ni-Mo-C фазы. Для образца с отношением Ni/Mo = 2 наблюдается максимальное количество биметаллических карбидных фаз и наибольшее значение активности. В реакции с анизолом удельная активность биметаллических карбидных систем выше, чем для образца MoC-SiO_2 ,

и увеличивается с повышением содержания Ni в катализаторе. Кинетический расчет показал, что селективность реакции по маршруту гидродеоксигенации практически не зависит от содержания никеля в биметаллических образцах, но значительно выше в случае монометаллического MoC-SiO_2 (Рис. 5). Вместе с тем,

увеличение содержания никеля приводит к росту селективности реакции по маршруту гидрирования.

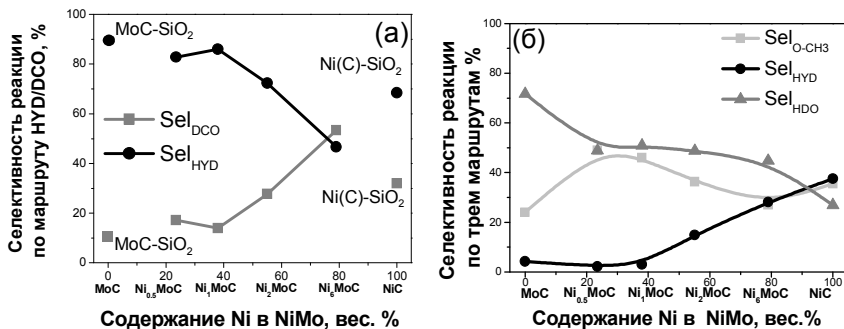


Рисунок 5. Зависимость (а) - селективности реакций конверсии этилкапрата по маршруту гидрирования (HYD) и декарбосилирования (DCO) и (б) - конверсии анизола по маршрутам гидрирования (HYD), гидродеоксигенации (HDO) и гидрогенолиза связи O-CH₃ от содержания никеля в составе Ni-Mo карбидных катализаторов.

При изучении содержания углерода в исходных катализаторах и в образцах после реакции было показано, что для MoC-SiO₂ катализатора наблюдалось значительное повышение содержания углерода на поверхности катализатора после

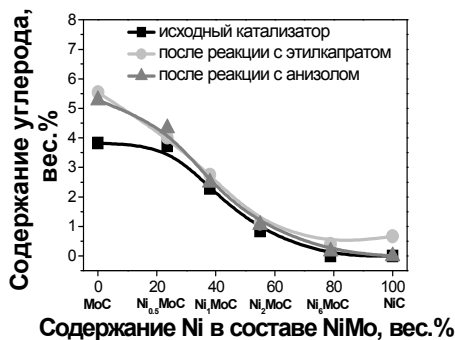


Рисунок 6. Зависимость содержания углерода в катализаторе от содержания никеля в составе NiMo карбидного катализатора до и после реакции.

реакции (без учета карбидного углерода), что может приводить к его дезактивации в результате закоксовывания (Рис. 6). Для биметаллических карбидных образцов содержание углерода практически не менялось, что делает биметаллические карбидные системы перспективными катализаторами в процессах гидрооблагораживания продуктов переработки растительного сырья.

Таким образом, для удаления кислорода из ароматических соединений, например, из продуктов деполимеризации лигнина, целесообразно использовать карбидный катализатор на основе молибдена

без добавления никеля. Это позволит не только снизить количество кислорода в составе сырья, но и снизить расход водорода на гидрирование ароматических колец. В то же время, если необходимо дополнительно повысить содержание водорода, например, в составе бионефти для использования ее в качестве компонента моторного топлива, то более эффективным будет использование биметаллических NiMo карбидных катализаторов. При гидродеоксигенации, например, биодизеля наиболее эффективным будет использование катализатора $Ni_2MoC-SiO_2$, обладающего максимальной активностью и селективностью в образовании соединений, не содержащих кислород. Если же требуется избежать потерь углерода в молекуле реагента, то целесообразно использовать монометаллический карбид Mo, поскольку при введении никеля увеличивается вклад маршрута декарбонилирования.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при восстановлении оксидных предшественников ($T=350\text{ }^\circ\text{C}$) образуются сплавы двух типов: $Cu_{0,95}Ni_{0,05}$ постоянного состава и Ni_xCu_{1-x} , состав которого зависит от соотношения Ni/Cu в предшественнике. Обнаружено, что удельная активность NiCu-SiO₂ катализаторов в реакции гидродеоксигенации анизола при 280 °C и 6 МПа H₂ увеличивается с повышением содержания Ni на поверхности сплава Ni_xCu_{1-x} с максимальным значением для Ni₈₅Cu₅-SiO₂.

2. Предложена схема восстановления оксидного предшественника NiMoO_x-SiO₂ катализатора в интервале температур 300 – 750 °C, включающая в себя последовательное восстановление NiMoO₄ через образование NiMoO_x частиц со структурой NiO-типа, MoO₂ и сплавов Ni_xMo_{1-x} с высоким содержанием никеля с последующим полным восстановлением до металлического молибдена и Ni-Mo сплава и дальнейшим образованием трехфазной системы, состоящей из Mo, Ni₃Mo и Ni_{0,70}Mo_{0,30}. Показано, что образец, восстановленный при 750 °C, обладает максимальной удельной каталитической активностью в реакции гидродеоксигенации анизола при 6 МПа H₂ и 300 °C.

3. Установлено, что для Ni-Mo карбидных систем активность биметаллических катализаторов в гидродеоксигенации анизола при 320 °C и 6 МПа H₂ увеличивается с повышением содержания Ni, тогда как в гидродеоксигенации этилкапрата при тех же условиях реакции максимальной активностью обладает образец с мольным соотношением Ni/Mo = 2.

4. Показано, что в присутствии всех трех типов катализаторов конверсия анизола протекает по двум параллельным маршрутам: гидрирование ароматического кольца и гидродеоксигенация C_{аром.}-O связи. В случае Ni-Mo карбидных катализаторов селективность по маршруту гидродеоксигенации, приводящему к образованию бензола, максимальна (~50%). В присутствии Ni-Cu катализаторов основным продуктом был метоксициклогексан, а в случае NiMo катализаторов – циклогексан. В реакции с этилкапратом увеличение отношения Ni/Mo приводит к повышению селективности по маршруту декарбоксилрования относительно селективности по маршруту гидрирования.

5. Проведенное исследование модельных каталитических систем в реакции гидродеоксигенации кислородсодержащих субстратов показало, что для стадии стабилизации бионефти предпочтительным является использование карбидных Ni-Mo систем, которые обладают высокой активностью в гидродеоксигенации C-O связи и повышенной устойчивостью к коксуемости. Для проведения глубокой гидродеоксигенации кислородсодержащего сырья могут быть использованы Ni-Mo катализаторы, обладающие высокой коррозионной стойкостью и активностью в реакциях гидрирования и деоксигенации.

Список цитируемой литературы:

- [1] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Conversion and Management*. – 2007. – V. 48. – N 1. – P. 87-92.
- [2] Guo, Y., Wang, Y., Wei, F., Jin, Y. Research Progress in Biomass Flash Pyrolysis Technology for Liquids Production // *Chemical Industry and Engineering Progress*. – 2001. – V. – N 8. – P. 13-17.
- [3] Yakovlev, V.A., Khromova, S.A., Sherstyuk, O.V., Dundich, V.O., Ermakov, D.Y., Novopashina, V.M., Lebedev, M.Y., Bulavchenko, O., Parmon, V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 144. – N 3-4. – P. 362-366.
- [4] Cheng, S., Wei, L., Zhao, X., Kadis, E., Cao, Y., Julson, J., Gu, Z. Hydrodeoxygenation of prairie cordgrass bio-oil over Ni based activated carbon synergistic catalysts combined with different metals // *New Biotechnology*. – 2016. – V. 33. – N 4. – P. 440-448.
- [5] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Yu, Y., Liu, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation // *Catalysis Communications*. – 2013. – V. 33. – N – P. 15-19.
- [6] Bykova, M.V., Ermakov, D.Y., Khromova, S.A., Smirnov, A.A., Lebedev, M.Y., Yakovlev, V.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 220-222. – N – P. 21-31.

- [7] Jin, G., Zhu, J., Fan, X., Sun, G., Gao, J. Effect of Ni Promoter on Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Performance of Molybdenum Carbide Catalyst // Chinese Journal of Catalysis. – 2006. – V. 27. – N 10. – P. 899-903.
- [8] Beelen, J.M., Ponc, V., Sachtler, W.M.H. Reactions of cyclopropane on nickel and nickel-copper alloys // Journal of Catalysis. – 1973. – V. 28. – N 3. – P. 376-380.
- [9] Campbell, J.S., Emmett, P.H. The catalytic hydrogenation of ethylene on nickel-copper and nickel-gold alloys // Journal of Catalysis. – 1967. – V. 7. – N 3. – P. 252-262.
- [10] Gharpurey, M.K., Emmett, P.H. Study of the hydrogenation of ethylene over homogenized copper—nickel alloy films // The Journal of Physical Chemistry. – 1961. – V. 65. – N 7. – P. 1182-1184.
- [11] Anderson, J.R. Structure of Metallic Catalysts. – Academic Press Inc, 1975. – 468 p.
- [12] Семенова, И.В., Флорианович, Г.М., Хорошилов, А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 p.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих работах:

1. Смирнов А.А., Хромова С.А., Булавченко О.А., Каичев В.В., Сараев А.А., Решетников С.И., Быкова М.В., Трусов Л.И., Яковлев В.А. Влияние соотношения Ni/Cu на состав и каталитические свойства никельмедного сплава в реакции гидродеоксигенации анизола // Кинетика и катализ. – 2014. – Т.55. – №1. – С.72-81.
2. Khromova Sofia A., Smirnov Andrey A., Bulavchenko Olga A., Saraev Andrey A., Kaichev Vasilij V., Reshetnikov Sergey I., Yakovlev Vadim A. Anisole Hydrodeoxygenation over Ni–Cu Bimetallic Catalysts: The Effect of Ni/Cu Ratio on Selectivity // Applied Catalysis A: General. – 2014. – V.470. – P.261–270.
3. Булавченко О.А., Смирнов А.А., Хромова С.А., Винокуров З.С., Ищенко А.В., Яковлев В.А., Цыбуля С.В., Рентгенографическое исследование в условиях in situ процесса восстановления водородом NiMoO₄-SiO₂ // Журнал структурной химии. – 2016. – Т.57. – №5. – С. 993-999.
4. Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakov D.Yu., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Aleksandrov P.V., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. The Composition of Ni-Mo Phases Obtained by NiMoO_x-SiO₂ Reduction and Their Catalytic Properties in Anisole Hydrogenation // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V.514. – P.224–234.
5. Смирнов А.А. Исследование влияния состава Ni-содержащих катализаторов на селективность образования продуктов гидрирования и гидродеоксигенации анизола // 50-я юбилейная Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК-2012) – Новосибирск, 2012. – С. 31.
6. Яковлев В.А., Быкова М.В., Смирнов А.А., Хромова С.А., Дубинин Ю.В. Катализ для получения биотоплива и в малой энергетике // Международная молодежная конференция "Функциональные материалы в катализе и энергетике" – Новосибирск, 2012. – С. 11.
7. Вукова М.В., Ermakov D.Y., Kaichev V.V., Smirnov A.A., Yakovlev V.A. Novel Catalysts for Bio-Fuels Production from Biomass Fast Pyrolysis Oils // IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-IX) – St. Petersburg, 2012. – P. 108. (Устный)

8. Khromova S.A., Smirnov A.A., Yakovlev V.A., Reshetnikov S.I. Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: effect of Ni/Cu ratio on selectivity // XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (CR-20) – Luxemburg, 2012. – P. 202-203.
9. Yakovlev V.A., Bykova M.V., Ivanova A.S., Selishcheva S., Smirnov A.A., Khromova S.A., Ardiyanti A., Venderbosch R., Heeres H.J., Parmon V.N. Design of catalytic processes for biofuels production from bio-oil and plant oils // XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (CR-20) – Luxemburg, 2012. – P. 105-106.
10. Smirnov A.A., Khromova S.A., Reshetnikov S.I., Bulavchenko O.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Yakovlev V.A. Characterization and Catalytic Properties of High-Loaded Ni-Cu Catalysts: The Effect of Ni/Cu Ratio on Activity and Selectivity in Anisole HDO // Second International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals (CRS-2) – Lund, 2013 – P. 103-104.
11. Yakovlev V.A., Bykova M.V., Rekhtina M., Smirnov A.A., Khromova S.A., Ardiyanti A., Venderbosch R., Heeres H.J., Parmon V.N. Catalytic processing of bio-oil to biofuels // International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2013) – Acapulco, 2013. – P. 7-8.
12. Смирнов А.А., Хромова С.А., Яковлев В.А. Влияние температуры восстановления на активность $\text{NiMoO}_x\text{-SiO}_2$ катализаторов в процессе гидрооблагораживания // Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» – Казань, 2014. – С. 141.
13. Хромова С.А., Смирнов А.А., Рехтина М.А., Быкова М.В. Катализаторы на основе никеля для получения компонентов моторных топлив из бионефти // Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» – Казань, 2014. – С. 351.
14. Яковлев В.А., Быкова М.В., Смирнов А.А., Хромова С.А. Перспективные катализаторы гидрооблагораживания бионефти // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» – Самара, 2014. – Т. 1. – С. 129.
15. Khromova S.A., Geng Zh., Smirnov A.A., Ermakov D.Y., Bulavchenko O.A., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. Ni-Modified Mo Carbide Catalysts for Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Model Compounds // Third International Conference “Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals” (CRS-3) – Catania, 2015. – P. 81-83.
16. Yakovlev V.A., Smirnov A.A., Rehtina M.A., Khromova S.A., Bykova M.V., Venderbosch R., Parmon V.N. Stability Problems of Ni-Based Catalysts in Pyrolysis Oil Hydrotreatment // Third International Conference “Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals” (CRS-3) – Catania, 2015. – P. 81-83.

СМИРНОВ Андрей Анатольевич

**ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОДУКТОВ
ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ni-СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ И КАРБИДОВ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 29.08.2016. Заказ № 43.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

