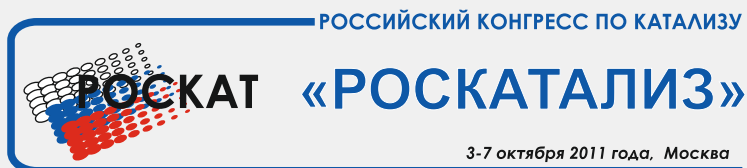


Учреждение Российской академии наук  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН



## СБОРНИК ТЕЗИСОВ Том I

Новосибирск - 2011

Учреждение Российской академии наук  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

# **Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»**

*3 - 7 октября 2011 г.*

## **СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

**Том I**

Новосибирск-2011



Проведение первого Российского конгресса по катализу РОСКАТАЛИЗ приурочено к Международному году химии и к 150-летию со дня рождения выдающегося российского химика академика Н.Д. Зелинского

## **ОРГАНИЗАТОРЫ КОНГРЕССА**

- Российская академия наук
- Учреждение Российской академии наук  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения РАН, Новосибирск
- Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Москва
- Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, Москва
- Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
- ООО «Мульти Гала Турс»



**При финансовой поддержке:**

- **Российский фонд фундаментальных исследований**
- **Министерство образования и науки РФ**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**При поддержке и участии:**

- **Фонд инфраструктурных и образовательных программ**



**Генеральный спонсор конгресса:**



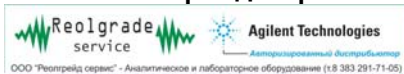
ООО «Салаватский катализаторный завод»

**Официальный спонсор конгресса:**

**TechnoInfo** Компания ТехноИнфо Лтд.

## Спонсоры конгресса:

ООО «Реолгрейд Сервис»



INTERTECH Corporation

INTERTECH Corporation

Компания МИЛЛАБ



ООО «ЛАБТЕСТ»



ООО «Брукер»



ООО «РусХимБио»



DONAU LAB



ООО «ПромЭнергоЛаб»    ООО «Термо Техно»    ЗАО «ЭПАК-СЕРВИС»



ACRUS



ЗАО «Шар»



ООО «Элемент»



ЗАО «ЛОИП»



## Информационная поддержка:

Журнал «Кинетика и катализ»

Журнал «Катализ в промышленности»

Журнал «Мир нефтепродуктов»

Научно-практический журнал «Интеграл»





## СОВЕТ КОНГРЕССА

### Председатель

В.Н. Пармон, академик РАН, ИК СО РАН, Новосибирск

### Члены Совета

С.М. Алдошин, академик РАН	ИПХФ РАН, Черноголовка
С.З. Алексеев	ОАО «Газпром», Москва
И.Н. Антонов	ОАО «Акрон», Великий Новгород
А.А. Берлин, академик РАН	ИХФ РАН, Москва
В.И. Бухтияров, член-корр. РАН	ИК СО РАН, Новосибирск
П.А. Дегтярёв	Министерство энергетики РФ, Москва
А.Г. Дедов, член-корр. РАН	РГУ нефти и газа, Москва
У.М. Джемилев, член-корр. РАН	ИНК РАН, Уфа
М.П. Егоров, академик РАН	ИОХ РАН, Москва
В.П. Иванов, к.т.н.	Российский Союз химиков, Москва
С.В. Калюжный, д.х.н.	ОАО «РОСНАНО», Москва
В.М. Капустин, д.т.н.	ОАО «ВНИПИНефть», Москва
В.А. Лихолобов, член-корр. РАН	ИППУ СО РАН, Омск
В.В. Лунин, академик РАН	Московский государственный университет, Москва
И.И. Моисеев, академик РАН	ИОНХ РАН, Москва
А.С. Носков, д.т.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
В.Я. Панченко, академик РАН	РФФИ, Москва
В.В. Разумов	ОАО «Сибур Холдинг», Москва
В.А. Рябов	Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков России, Москва
О.Г. Сияншин, академик РАН	ИОФХ РАН, Казань
В.А. Собянин, д.х.н.	НГУ, Новосибирск
А.Ю. Стахеев, д.х.н.	ИОХ РАН, Москва
С.Н. Хаджиев, академик РАН	ИНХС РАН, Москва
М.М. Хасанов, д.т.н.	ОАО «НК «Роснефть», Москва
С.А. Цыб	Министерство промышленности и торговли РФ, Москва
В.Н. Чарушин, академик РАН	ИОС УрОРАН, Екатеринбург
Ю.А. Щипунов, член-корр. РАН	ИХ ДВО РАН, Владивосток



## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Со-председатель: академик В.Н. Пармон

Со-председатель: академик В.В. Лунин

Со-председатель: академик С.Н. Хаджиев

### **Секция 1. Физико-химические основы каталитических процессов**

Чл.-корр. В.И. Бухтияров, ИК СО РАН, Новосибирск – координатор

Д.х.н. И.И. Иванова, МГУ, Москва

К.х.н. Я.В. Зубавичус, ИНЭОС РАН, Москва

Д.х.н. А.Ю. Стахеев, ИОХ РАН, Москва

Д.х.н. В.Н. Корчак, ИХФ РАН, Москва

### **Секция 2. Научные основы производства катализаторов**

Д.х.н. М.В. Цодиков, ИНХС РАН, Москва – координатор

Д.х.н. А.С. Белый, ИППУ СО РАН, Омск

Д.х.н. Е.З. Голосман, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск

К.х.н. Н.Г. Зубрицкая, ФГУП РНЦ "Прикладная химия", Санкт-Петербург

Д.х.н. А.С. Иванова, ИК СО РАН, Новосибирск

### **Секция 3. Перспективные каталитические процессы**

Д.х.н. А.Л. Максимов, МГУ, ИНХС РАН, Москва – координатор

Чл.-корр. С.Д. Варфоломеев, МГУ, ИБХФ РАН, Москва

Д.т.н. В.М. Капустин, ОАО «ВНИПИНЕфть», Москва

Чл.-корр. В.А. Лихолобов, ИППУ СО РАН, Омск

Д.х.н. В.И. Савченко, ИПФХ РАН, Черноголовка

Д.х.н. А.Б. Ярославцев, ИНХС РАН, Москва

### **Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы**

Д.х.н. Р.С. Яруллин, ОАО «Татнефтехиминвест - холдинг» – координатор

Д.х.н. Л.С. Глебов, НК "Роснефть", Москва

Д.т.н. А.М. Мазгаров, ОАО "ВНИИУС", Казань

К.т.н. В.А. Махлин, ИНХС РАН, Москва

Д.т.н. А.С. Носков, ИК СО РАН, Новосибирск



## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: В.Н. Пармон, ИК СО РАН

Зам. председателя: А.С. Носков, ИК СО РАН

Председатель: В.В. Лунин, МГУ

Зам. председателя: А.Ю. Стахеев, ИОХ РАН

Председатель: С.Н. Хаджиев, ИНХС РАН

Зам. председателя: И.И. Иванова, ИНХС РАН

**Новосибирск, ИК СО РАН:** К.П. Брыляков, В.И. Бухтияров, А.С. Иванова, З.Р. Исмагилов, Е.А. Козлова, Н.С. Крылова, В.В. Молчанов, И.Ю. Мутас, З.П. Пай, Н.В. Селиванова, А.И. Стадниченко, Е.П. Талзи, А.С. Харитонов

**Москва:** Е.В. Голубина (МГУ), Л.А. Паренга (ИНХС РАН), О.В. Турова (ИОХ РАН), О.В. Яшина (ИНХС РАН)

**Омск:** А.В. Лавренов, Р.Х. Карымова (ИППУ СО РАН)

**Санкт-Петербург:** Т.Ф. Плименова (СПбНЦ РАН)

**Секретариат Конгресса:** Л.Я. Старцева ИК СО РАН, Новосибирск; Е.С. Локтева МГУ, Москва; Т.В. Соболева ИНХС РАН, Москва



# ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ







## **Гомогенный металлокомплексный катализ: вчера, сегодня, завтра**

Моисеев И.И.

*Российский государственный университет нефти и газа  
им. И.М. Губкина, ГСП-1, Ленинский пр.65, Москва  
ilya.moiseev@mail.ru*

В 2011г. исполнилось 100 лет со дня кончины замечательного русского химика-органика Михаила Григорьевича Кучерова и 130 лет со времени открытия им гидратации ацетилена в присутствии комплексов ртути (реакция Кучерова, первая реакция гомогенного металлокомплексного катализа, получившая крупномасштабное промышленное использование). В наши дни эта ветвь катализа, опираясь на достижения координационной химии и органической химии почти всех переходных и постпереходных элементов, лежит в основе не только многих синтетических подходов тонкой химии, но и технологии ряда продуктов и полупродуктов основного органического синтеза. Методы и опыт металлокомплексного катализа позволяют не только детально описать состав и структуру активного центра и важнейших интермедиатов, но и сконструировать каталитический цикл. В докладе приводятся важнейшие этапы становления и развития этой области катализа, обсуждаются перспективы её развития.

## **Стратегия развития нефтеперерабатывающей и нефте- и газохимической промышленности России**

Кудряшов С.И., Килячков А.А.

*Департамент нефтепереработки и нефтехимии Минэнерго РФ,  
Москва  
kilyachkov@minenergo.gov.ru*

### Стратегия развития нефтепереработки в России.

Территориальные аспекты. Динамика развития и изменения сырьевой базы. Планы модернизации НПЗ. Наиболее востребованные каталитические процессы. Технические требования к процессам и катализаторам. Перспективные процессы в нефтепереработке в связи с изменением сырьевой базы и увеличением глубины переработки нефти.

### Стратегия развития нефте- и газохимии в России.

План обеспечения нефтехимических предприятий сырьем. Нефтехимические кластеры. Планы развития производства многотоннажных продуктов нефтехимии (пластики, полимеры, СК). Наиболее востребованные каталитические процессы. Стратегия энергосбережения в нефтехимии.

Вовлечение попутных нефтяных газов в нефте- и газохимические производства.

Стратегия решения проблемы.

Проблемы научно-технического и инжинирингового обеспечения предприятий нефтепереработки и нефтехимии: проектные институты, изготовление оборудования, подготовка кадров, научно-технические центры.

Характеристики предприятий нефтепереработки и нефтехимии с госпакетами: Роснефть, Газпромнефть, Газпром. Первоочередные задачи для данных предприятий в области инновационного развития.

## Физическая химия и современные проблемы гетерогенного катализа

Пармон В.Н.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
parmon@catalysis.ru*

Обсуждаются проблемы гетерогенного катализа, которые удается решать методами современной физической химии. Прежде всего, обсуждается проблема выяснения связи каталитических свойств наноразмерных каталитически активных частиц с их размером. Исследование глубокого окисления легких углеводородов на катализаторах с нанесенными благородными металлами корректными кинетическими методами выявило явную зависимость активности центров катализатора от размера частиц металла с максимумом при размере около 2 нм. Показано, что наиболее вероятной причиной такой зависимости может быть зависимости химического потенциала активного компонента наночастиц от их размера. Важнейшей проблемой является селективность действия гетерогенных катализаторов, решаемая в настоящее время в основном путем эмпирического подбора состава катализатора. В этой связи обращается внимание на необходимость облегчения десорбции целевого продукта для улучшения селективности катализаторов селективного окисления. Обсуждаются возможные подходы к решению проблемы облегчения десорбции. Обсуждаются также результаты корректного кинетического исследования активности окисления углеводородов на металлах с использованием *in situ* контроля состояния функционирующего катализатора. Полученная информация позволяет по-новому взглянуть на проблему так называемого «кислородного отравления» металлических катализаторов окисления. Демонстрируется возможность управления селективностью некоторых каталитических реакций без изменения состава катализатора. Практическим результатом в этом направлении стала экспериментально подтвержденная возможность прямого встраивания метана в более длинные линейные алканы.

## Тенденции приготовления катализаторов нефтепереработки

Лихолобов В.А.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
val@ihcp.oscsbras.ru*

Получение катализаторов долгое время рассматривалось как искусство, когда удачная «рецептура» зависела от интуиции исследователя, в большей степени создавалась методом проб и ошибок, чем путем научного анализа происходящих при синтезе процессов. Однако в последние десятилетия прочно утвердился термин «дизайн катализаторов», необходимыми условиями которого являются получение катализаторов с заданными свойствами при четком контроле условий синтеза. В докладе представлен существующий уровень понимания процессов, происходящих при синтезе ряда нанесенных катализаторов для процессов риформинга, изомеризации и дегидрирования алканов.

Показано, что переход к использованию гидролизированных комплексов платины и преимущественному закреплению предшественника посредством координационных связей, как при синтезе монометаллических алюмоплатиновых катализаторов, так и биметаллических PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов приводит к увеличению доли окисленных форм платины в составе активной поверхности. Полученные каталитические системы характеризуются высоким уровнем ароматизирующей активности и являются перспективными для создания промышленного катализатора риформинга.

Исследование условий формирования металлических и кислотных центров в системе Pd/SZ позволило получить катализатор, демонстрирующий в реакции превращения н-гексана больший выход изомерных продуктов по сравнению с традиционным платиновым катализатором Pt/SZ при более высоком уровне конверсии и проведении реакции при более низкой температуре.

В качестве перспективных носителей для платиносодержащих катализаторов дегидрирования легких алканов рассмотрены смешанные алюмомагниево-оксиды  $MgAlO_x$ , получаемые из слоистых двойных гидроксидов. Варьирование соотношения двух- и трехвалентных металлов позволяет устанавливать необходимый уровень кислотно-основных свойств поверхности, а использование межслоевых анионов различной природы дает возможность селективно закреплять платину либо на поверхности, либо в межслоевом пространстве с формированием частиц плоской морфологии. Исследованы каталитические системы, полученные с использованием как массивных алюмомагниево-оксидов, так и нанесенных на оксид алюминия. В последнем случае происходит модифицирование кислотно-основных свойств  $\gamma-Al_2O_3$  и исключается блокирование платины в объеме слоистого носителя. Полученные катализаторы характеризуются высокой селективностью образования пропилена при дегидрировании пропана и обладают высокой стабильностью в условиях проведения реакции.

## **Гибридные мембранные реакторы для селективного и скоростного протекания процессов нефтехимии**

Цодиков М.В., Ярославцев А.Б.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва  
tsodikov@ips.ac.ru*

На протяжении нескольких десятилетий каталитические мембранные реакторы привлекают интерес благодаря возможности сочетания в одной стадии каталитического превращения и молекулярного разделения продуктов. Другой особенностью пористых и неселективных мембранно-каталитических систем является способность к интенсификации протекания затрудненных реакций органических субстратов с получением водород-содержащего газа.

В работе представлены результаты химического конструирования мембранно-каталитических систем (МКС) с использованием молекулярного наплавления и золь-гель методов на основе металлокомплексных предшественников. Полученные таким образом МКС содержат наноразмерные металлсодержащие активные компоненты, равномерно распределенные на внутренней поверхности пор керамических мембран. С использованием селективных МКС продемонстрированы результаты по неокислительной димеризации метана, окислительному дегидрированию этана в этилен и метанола в формальдегид, дегидрированию циклогексанола в циклогексанон. На примере неселективных пористых мембран продемонстрировано протекание с высокой производительностью углекислотного и парового риформинга метана, легких углеводородов и спиртов в синтез-газ и водород. Обсуждается механизм углекислотного риформинга органических субстратов и природа интенсификации протекания процесса в каталитических каналах мембран, представляющих собой ансамбль «нанореакторов».

## **“Монослойные” катализаторы: новые перспективы с точки зрения науки о поверхности**

Шайхутдинов Ш.

*Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society, Berlin, Germany  
shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de*

Термин "монослойные катализаторы" широко используется для обозначения катализаторов на основе оксидов переходных металлов, в которых оксидный носитель покрыт полностью или частично только одним слоем (монослоем) другого оксида как активной фазы катализатора. Один из наиболее известных примеров относится к нанесенным ванадиевым катализаторам, детальная структура которых, тем не менее, остается еще не до конца выясненной и потому широко обсуждается в научной литературе. Чтобы понять каталитические свойства таких катализаторов, мы применяем так называемый подход и методы "Surface science" (Науки о поверхности), используя модельные системы, в которых кластеры оксида ванадия наносятся на хорошо охарактеризованные тонкие пленки оксидов различной природы, выращенные на поверхности монокристаллов металлов. Примеры таких исследований будут представлены в докладе.

С другой стороны, недавние результаты как экспериментальных, так и теоретических исследований показали, что взаимодействие нанесенных металлических кластеров с тонкими оксидными пленками зависит от толщины пленки. Для таких систем, толщина пленки и природа металлической подложки играют ключевую роль. Наши исследования показали, что толщина пленки имеет значение не только для структуры и свойств нанесенных частиц, но и для молекул в газовой фазе, реагирующих с поверхностью пленки. В этом случае, термин "монослойные катализаторы" может принять совершенно другое значение и обозначать катализ на сверхтонких окисных пленках, образующихся на поверхности металла, особенно в случае реакций в окислительной среде. Подобные идеи, в разные годы привлекавшие для рационального поиска катализаторов на основе полупроводников, обретают в настоящее время новое звучание благодаря развитию и использованию уникальных физических методов исследования.



## **Вычислительная гидродинамика в разработке каталитических реакторов**

Носков А.С.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
noskov@catalysis.ru*

В настоящее время вычислительная гидродинамика становится важным инструментом в исследовании процессов и аппаратов химической технологии. Приведенный анализ литературных данных показывает, что доля работ с применением этого метода составила в 2010г. почти 6% от числа всех публикаций по химической технологии издательства «Elsevier Science».

В лекции проведен анализ существующих и перспективных областей использования вычислительной гидродинамики в промышленных каталитических процессах.

На типичных примерах из разных областей химической технологии: разработки метода загрузки трубчатых реакторов, исследовании теплопереноса в реакторе гидрирования и изучении переходных процессов в автомобильных нейтрализаторах показаны возможности применения вычислительной гидродинамики при разработке различных технологий и каталитических процессов.

Особое значение методы вычислительной гидродинамики имеют для изучения быстропротекающих процессов с химической реакцией, так как влияние гидродинамики потока и теплопереноса на тепловой режим в частице катализатора очень сложно исследовать экспериментальными методами. В качестве примера в лекции приводятся данные анализа стартовых режимов автомобильных нейтрализаторов.

Применение вычислительной гидродинамики позволяет значительно сократить временные и стоимостные затраты на разработку новых эффективных аппаратов для химической технологии и оптимизацию существующих конструкций.

Дальнейшее развитие методов вычислительной гидродинамики, по-видимому, будет направлено на совместное решение гидродинамики газовых (газожидкостных) потоков и протекания сложной системы каталитических реакций на поверхности твердых частиц катализатора как в реакторах с неподвижным слоем, так и в реакторах с кипящим слоем и slurry реакторах. Это позволит сделать качественный шаг вперед в разработке эффективных конструкций реакторов, адекватных современным катализаторам.



## КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

**Секция 1.** Физико-химические основы  
каталитических процессов  
КЛ-I-1 ÷ КЛ-I-3

**Секция 2.** Научные основы производства  
катализаторов  
КЛ-II-1 ÷ КЛ-II-3

**Секция 3.** Перспективные каталитические процессы  
КЛ-III-1 ÷ КЛ-III-3

**Секция 4.** Промышленные катализаторы и  
каталитические процессы  
КЛ-IV-1 ÷ КЛ-IV-3



## Размерные эффекты в катализе на нанесенных металлах

Стахеев А.Ю.<sup>1</sup>, Бухтияров В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической химии РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*  
*st@ioc.ac.ru*

Изучение причин, вызывающих изменения каталитических свойств металлов при уменьшении размеров нанесенных металлических частиц и их переходе в интервал 1—100 нм, является одной из фундаментальных проблем гетерогенного катализа. Данная проблема представляет не только академический, но и вполне конкретный практический интерес, поскольку ее решение позволяет проводить целенаправленное модифицирование свойств наночастиц металла и, как следствие, синтез гетерогенных металлических катализаторов с улучшенными характеристиками. Особое значение данное направление исследований имеет для разработки конкурентоспособных промышленных гетерогенных катализаторов на основе дорогостоящих металлов платиновой группы. В данном докладе на основании литературных и собственных данных проанализирована специфика каталитических свойств металлических наночастиц Pt и Pd, являющихся основным компонентом автомобильных каталитических дожигателей, в ряде реакций полного окисления.

Показано, что величина оптимального размера наночастиц определяется природой окисляемого субстрата, характером взаимодействия наночастицы с носителем и условиями реакции. Результаты проведенного анализа указывают на возможность существенного совершенствования эксплуатационных характеристик автомобильных катализаторов на основе Pt и Pd и/или значительного снижения содержания дорогостоящего металлического компонента путем оптимизации размера наночастиц активного компонента.

**Диагностика катализаторов на Курчатовском источнике синхротронного излучения: на пути к режиму *operando***

Зубавичус Я.В.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва  
uzubav@gmail.com

В докладе представлен обзор работ, проводимых на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения, по каталитической тематике. Оборудование станции позволяет проводить структурные исследования гетерогенных катализаторов комплексом рентгеновских методов, включая спектроскопию EXAFS/XANES, порошковую дифрактометрию и рентгеновское малоугловое рассеяние. Станция оборудована специализированной камерой образца (*in situ* ячейкой) для проведения рентгеновских измерений для катализаторов, находящихся в особых условиях (температура/газовая среда), в том числе приближенным к протеканию реальных каталитических процессов. За последние несколько лет в тесном сотрудничестве с ведущими каталитическими центрами России (ИК СО РАН, ИНХС РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, химфак МГУ) проводились исследования широкого спектра каталитических систем, включая катализаторы ароматизации пропана Zn/цеолит, теломеризации изопрена Pd/цеолит, полного окисления легких углеводородов и CO Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скелетной изомеризации алканов Pt/сульфатированный ZrO<sub>2</sub>, восстановительной дегидратации спиртов Pd-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мягкого окисления CO Pd, CuCl<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. В докладе приведены примеры структурного мониторинга формирования металлических наночастиц - моделей активных центров при терморазложении молекулярных прекурсоров, а также изменений в состоянии активных центров катализаторов в ходе различных технологических обработок. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-03-00820 и 11-03-00298).

## **Механизм процессов стереоселективного окисления, катализируемых негемовыми комплексами железа и марганца**

Оттенбахер Р.В.<sup>1</sup>, Лякин О.Ю.<sup>2</sup>, Брыляков К.П.<sup>2</sup>, Талзи Е.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*  
*bryliako@catalysis.ru*

Аминопиридиновые комплексы железа и марганца являются лучшими на сегодняшний день функциональными моделями природных негемовых ферментов-оксигеназ. В докладе рассматривается ряд новых систем на основе негемовых комплексов железа и марганца, способных катализировать реакции стерео- и региоселективного асимметрического эпоксицирования алкенов и окисления алканов пероксикарбоновыми кислотами и пероксидом водорода. Рассмотрено влияние строения лигандов и природы окислителя на каталитические свойства данных комплексов. Обсуждается природа каталитически активных центров и механизм процессов окисления в присутствии различных окислителей.

## КЛ-II-1

# Координационная химия – новая парадигма для синтеза биметаллических катализаторов

Варгафтик М.Н.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва  
wahr36@gmail.com*

Би- и полиметаллические катализаторы традиционно получают путем отдельного введения и окислительно-восстановительной обработки солей соответствующих металлов, Развиваемый нами альтернативный подход основан на использовании в качестве предшественников гетеробиметаллических карбоксилат-мостиковых комплексов Pd(Pt)M( $\mu$ -OOCR)<sub>n</sub>L (M = Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Ca<sup>II</sup>, Sr<sup>II</sup>, Ba<sup>II</sup>, Ag<sup>I</sup>, Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>, Tm<sup>III</sup>, Yb<sup>III</sup>; L = OH<sub>2</sub>, HOOCR, MeCN; R = Me, Bu<sup>t</sup>, n = 2–4). Восстановительный термолиз этих комплексов позволяет получать каталитически активные биметаллические наноматериалы и/или интерметаллиды. Обсуждаются их структура, химические свойства, термические превращения, реакции с непредельными и ароматическими субстратами и получаемые на этой основе новые экологически безопасные наноразмерные катализаторы и каталитические системы.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (№№ 09-03-12114 и 09-03-00514), Фонда Президента РФ (НШ-65264.2010.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 18).

Литература:

[1] Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В., Икорский В.Н., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Росс. Нанотехнол.* **2008**, 3-4 100.

[2] Tkachenko O.P., Stakheev A.Yu., Kustov L.M., Mashkovsky I.V., van den Berg M., Grünert W., Kozitsyna N.Yu., Dobrokhotova Zh.V., Zhilov V.I., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. *Catal. Lett.* **2006**, 112, 155.

[3] Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dobrokhotova Zh.V., Velikodny Yu.V., Kochubey D.I., Klyagina A.P., Markov A.A., Zybina T.S., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 370 (2011) 382.

## **Новое поколение нанесенных титанмагниевого катализаторов как основа современных высокоэффективных процессов производства полиолефинов**

Захаров В.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
zva@catalysis.ru*

Катализатор является ключевым элементом современных высокоэффективных процессов производства полиолефинов. За последние годы создано новое поколение высокоэффективных нанесенных титанмагниевого катализаторов, которые в настоящее время занимают доминирующее положение в производстве полиолефинов.

Основные преимущества этих катализаторов:

- Достаточно простая, надежная и относительно дешевая технология их приготовления.
- Высокая активность (в большинстве случаев выход полимера более 700кг/г Ti).
- Возможность регулирования морфологии частиц носителя и катализатора и возможность достижения оптимальной морфологии для различных технологий полимеризации и получения различных марок полимеров.
- Возможность регулирования молекулярной структуры получаемых полимеров за счет варьирования состава катализаторов и получения на этой основе разнообразных марок полиолефинов.

В настоящем докладе обсуждаются результаты, полученные в последние годы в Институте катализа и литературные данные о методах приготовления высокоэффективных нанесенных титанмагниевого катализаторах нового поколения, обеспечивающих возможность получения порошков полиолефинов с оптимальной морфологией, и возможность регулирования в широких пределах молекулярной структуры гомополимеров и сополимеров олефинов для получения разнообразных марок полиолефинов.



# Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение

Иванова А.С.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
iva@catalysis.ru*

Оксид алюминия и системы на его основе являются наиболее важными промышленными неорганическими веществами, годовое производство которых в мире превышает 115 миллионов тонн [1]. Преимущественно  $Al_2O_3$  и системы на его основе используются как катализаторы, носители катализаторов, адсорбенты. Этот спектр применений требует определенной химической чистоты (*количество и природа примесей*), структуры, размера и морфологии частиц, текстуры, поверхностных кислотно-основных свойств и т.п.

Оксид алюминия различной структуры получают термолизом гидроксидов, характеризующихся богатейшем разнообразием фаз (*аморфный, псевдобемит, бемит, байерит, гидраргиллит*). Следовательно, управляемый синтез одной или другой фазы требует не только соответствующего выбора предшественников, но и воспроизводимости параметров синтеза [2]. В зависимости от структуры и физико-химических свойств  $Al_2O_3$  и систем на его основе были использованы как катализаторы [3] и носители катализаторов [4-6] различных реакций.

Литература:

- [1] Der Fischer Weltalmanach, Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt, 1998.
- [2] А.С. Иванова Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. Промышленный катализ в лекциях, 2009, № 8, с 7-61.
- [3] A.S. Ivanova, V.M. Bondareva, A.S. Bobrin, et. al. Carbonization of alumina-based catalysts in propionitrile ammonolysis. // React. Kinet. Catal. Lett.: 2005, V. 84, No. 1, P. 143-150.
- [4]. A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, V.V. Mokrinskii, et. al. The role of support in formation of the manganese–bismuth oxide catalyst for synthesis of nitrous oxide through oxidation of ammonia with oxygen, // J. Catal.: 2004, V. 221, N 1, p. 213-224
- [5] А.С. Иванова, Е.В. Кулько, Г.А. Бухтиярова и др. Влияние текстуры и кислотно-основных свойств алюмосодержащего носителя на формирование Co(Ni)-Мо-катализаторов глубокого гидрообессеривания дизельной фракции // Кинетика и катализ: 2008, Т.49, N 6, С. 833–843.
- [6] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, et. al. Metal–support interactions in Pt/ $Al_2O_3$  and Pd/ $Al_2O_3$  catalysts for CO oxidation. // Appl. Catal, B: 2010, V.97, N 1-2, p. 57-71.

## Этилен из метана: химия и технология

Дедов А.Г.

*Российский государственный университет нефти и газа,  
Ленинский пр., 65, Москва  
genchem@gubkin.ru*

Природный газ и попутный нефтяной газ – перспективное сырьё для нефтехимии, позволяющее резко расширить ее сырьевую базу. Метан – основной компонент указанных источников газового сырья. Для России использование метана не только в качестве топливного ресурса, но и как сырья для нефтехимии перспективно в связи с наличием около 30% разведанных мировых запасов и наличием эффективной системы газопроводов, позволяющих осуществлять гарантированную поставку газового сырья в места его переработки. Основная масса добываемого в мире метана используется в качестве бытового и промышленного топлива, и только 5-10% - для получения химических веществ, главным образом синтез-газа, метанола и аммиака. Значительные количества метана потребляются в процессах высокотемпературного пиролиза с получением ацетилена, галогенирования с получением хлорметанов и аминирования с получением синильной кислоты. Одностадийный процесс окислительной конденсации метана в этилен открывает принципиально новые возможности для превращения газового сырья в более ценные органические продукты и полупродукты. В РГУ нефти и газа совместно с ИОНХ РАН и ИНХС РАН созданы новые материалы - эффективные катализаторы переработки метана в этилен – базовый продукт нефтехимии, и разработаны основы для создания технологии этого процесса.

## **Катализаторы получения сырья для нефтехимии и высокоценных продуктов из возобновляемого сырья**

Максимов А.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва  
max@ips.ac.ru*

Использование возобновляемого сырья в последние полтора десятилетия является одним из наиболее привлекательных междисциплинарных промышленно значимых направлений химической науки. В его рамках органично сочетаются академические и прикладные исследования в области разработки новых катализаторов и подходов к синтезу из возобновляемого сырья как традиционных, так и принципиально новых полупродуктов нефтехимии и органического синтеза с высокой добавленной стоимостью по сравнению с топливами. К таким соединениям относятся мономеры различного типа, продукты для синтеза ПАВ, ароматические фенолы и др.

В докладе обсуждаются наиболее часто используемые процессы и катализаторы для получения сырья для нефтехимии и высокоценных продуктов из трех основных типов возобновляемого сырья: целлюлозы, жиров, лигнина. Рассматривается получение с использованием кислотных и бифункциональных катализаторов продуктов на основе этанола (этилен, бутadiен, ароматические углеводороды), бутанола (дибутилового эфира, бутиловых эфиров этиленгликоля и пропиленгликоля), моносахаридов (гидроксид метилфурфуралей, левоуиновой кислоты, алкилполиглюкозидов, мономеров для синтеза полиэфиров и др.), глицерина (пропиленгликоли, эпихлоргидрин, глицидол и др.), жирных кислот (спирты и алкены, двухосновные кислоты), ароматических соединений из лигнина. Приводятся примеры эффективного применения в данной области гомогенных каталитических систем и нетрадиционных растворителей, таких как ионные жидкости.

## **Каталитические процессы получения и применения синтез-газа в транспорте и энергетике**

Кириллов В.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
vak@catalysis.ru*

Синтез газ, получаемый из различных видов углеводородного сырья, традиционно используется при получении метанола, синтезе Фишера-Тропша, получении водорода для различных отраслей промышленности, в том числе для топливных элементов. Наряду с этими традиционными сферами применения, синтез газа из-за наличия в его составе больших количеств водорода, может быть использован как одно из перспективных топлив в решении экологических проблем транспорта, получении тепла в бытовой энергетике, газопоршневых, газодизельных двигателях и газотурбинных установках, используемых для генерации тепла и электроэнергии. Наличие такого обширного круга новых задач приводит к необходимости разработки новых катализаторов для уже известных процессов, разработанных в химической технологии. Наряду с традиционными требованиями высокой активности, новизна подходов к разработке катализаторов заключается в использовании новых нетрадиционных носителей на основе жаропрочных сеток или металлопористых материалов, обладающих высокой механической прочностью, теплопроводностью на уровне 1-5 Вт/мК, возможностью использовать катализатор, как конструкционный материал при изготовлении реакторов. В связи с особенностями эксплуатации катализаторы должны иметь минимальное гидравлическое сопротивление и обеспечивать конверсию различных видов топлив в синтез-газ, т.е. быть достаточно универсальными. С учетом указанных требований разработан и испытан ряд катализаторов получения синтез-газа посредством парциального окисления и паровой конверсии природного газа, автотермической и паровой конверсии дизельного и биодизельного топлив, паровой конверсии биоэтанола, метанола, биотоплив и пиролизного масла применительно к решению задач транспорта и бытовой энергетике.

**KJI-IV-1**

## **Industrial Heterogeneous Catalysis – Faster, Better, Cleaner**

Rodkin M.

*Chemicals, Polymerization and Refining Catalysis Research  
BASF Corporation, 25 Middlesex-Essex Turnpike, Iselin, NJ 08830, USA  
mikhail.rodkin@basf.com*

Over  $\frac{3}{4}$  of chemicals produced in the world are made with processes utilizing heterogeneous catalysis. The talk will concentrate on catalysis leverage in the chemical industry and on the challenges of designing and manufacturing catalysts for the global marketplace. Catalyst testing methodologies will be discussed in the context of real-life approximations and durability demonstrations. Examples of recently commercialized BASF products will be provided.

## **Катализаторы и процессы изомеризации легких бензиновых фракций**

Шакун А.Н.

*ОАО «НПП Нефтехим», Краснодар  
info@nefthim.ru*

Процессы изомеризации прямогонных пентан-гексановых фракций, предназначенные для повышения их октановых характеристик и последующего вовлечения в товарные автобензины, получили промышленное применение в мировой нефтепереработке еще с 60-х гг. XX-го столетия. Но в последнее десятилетие значение этого процесса значительно возросло и, как следствие, повысились требования к катализаторам и технологиям изомеризации.

Известны различные типы катализаторов, способные катализировать реакции изомеризации парафиновых углеводородов в диапазоне температур от 50 до 400 °С.

С учетом равновесного характера реакций изомеризации и термодинамического равновесия изомеров эффективность процесса повышается со снижением температуры. В промышленности получили применение несколько типов технологий изомеризации, основанных на использовании различных классов катализаторов.

Накопленный мировой опыт промышленной эксплуатации установок изомеризации позволяет сделать анализ эффективности различных технологий.

С учетом современных требований к процессам изомеризации и качеству товарных автобензинов наибольшей эффективностью обладают технологии, основанные на применении хлорированных алюмооксидных и сульфатированных оксидных катализаторов. Технология на основе высокохлорированных катализаторов имеет многолетний опыт использования. Но в последние годы все большее промышленное применение получает низкотемпературная технология на базе сульфатированных оксидов. Это обусловлено рядом ее преимуществ по отношению ко всем известным технологиям изомеризации.

Представлена сравнительная характеристика процессов на базе различных катализаторов и технологий изомеризации.

## Современные каталитические процессы в хлорной промышленности

Трегер Ю.А.

*ООО Научно - исследовательский инженерный центр "Синтез",  
Москва  
yurytreger@gmail.com*

Объем производства хлора в мире составил в 2010 г. 50 млн. тонн, в том числе в России около 1 млн. тонн. До 70% произведенного хлора используется в химической промышленности, в основном, в производстве продуктов хлорорганического синтеза. Практически половина этого количества хлора направляется для получения самого крупного хлоропродукта – винилхлорида (ВХ) – мономера для производства поливинилхлорида. К числу других многотоннажных продуктов хлорорганического синтеза относятся хлорметаны, эпихлоргидрин, хлоропрен, пер – и трихлорэтилены и другие.

В настоящее время основными действующими в промышленности каталитическими процессами в хлорной промышленности являются получение винилхлорида гидрохлорированием ацетилена, газофазное окислительное хлорирование этилена с получением дихлорэтана, производство метилхлорида взаимодействием метанола и хлористого водорода, осуществляемое как в газовой, так и в жидкой фазах.

Перспективными каталитическими процессами получения и переработки хлорорганических соединений, прошедшие опытную и опытно-промышленную проверку, могут быть окислительное хлорирование метана и окислительное хлорирование хлорорганических отходов с получением таких ценных растворителей как перхлорэтилен и трихлорэтилен. В последнем случае качество хлорирующего агента может быть использована и абгазная соляная кислота.

Разрабатываемый процесс каталитического пиролиза метилхлорида может быть эффективным методом производства олефинов (этилена, пропилена и других) из природного газа.



**РОСКАТ**

# **УСТНЫЕ ЗАКАЗНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**Секция 1.** Физико-химические основы  
каталитических процессов  
УДЗ-I-1 ÷ УДЗ-I-2

**Секция 2.** Научные основы производства  
катализаторов  
УДЗ-II-1 ÷ УДЗ-II-2

**Секция 3.** Перспективные каталитические процессы  
УДЗ-III-1 ÷ УДЗ-III-3

**Секция 4.** Промышленные катализаторы и  
каталитические процессы  
УДЗ-IV-1 ÷ УДЗ-IV-2





## Гетерогенно-каталитические реакции в суб- и сверхкритических условиях

Богдан В.И.

*Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
vibogdan@gmail.com*

Уникальные физико-химические свойства сверхкритических флюидов обуславливают их применение при исследовании гетерогенно-каталитических процессов [1-3].

Нами были исследованы каталитические превращения углеводов, включающие реакции изомеризации, алкилирования, олигомеризации, крекинга, ароматизации [4-7] на различных твердокислотных системах: сульфатированном диоксиде циркония, нанесенных гетерополикислотах и триоксиде вольфрама, Н-формах и модифицированных цеолитах в широком диапазоне давлений 1-200 атм в реакторе проточного типа. В наших исследованиях субстрат каталитической реакции одновременно являлся и реагентом и сверхкритической средой. Сравнительное изучение каталитических реакций в традиционных газо-жидкостных и сверхкритических условиях позволило установить несомненные преимущества в активности, селективности и времени жизни катализаторов в превращении углеводов в сверхкритическом состоянии.

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку Министерству по образованию и науке (ГК № 14.740.11.0379), программе фундаментальных исследований Президиума РАН 7-П.

Литература:

- [1] Baiker A., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 453.
- [2] Darr J.A., Poliakoff M., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 495.
- [3] Богдан В.И. Гетерогенно-каталитические реакции в сверхкритических условиях (обзор). Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, **2004**, т. XLVIII, №6, с.84.
- [4] Богдан В.И., Казанский В.Б. Использование сверхкритических условий проведения гетерогенно-каталитических реакций в решении проблем дезактивации катализаторов. Катализ в промышленности, **2005**, №3, с. 43.
- [6] Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Изомеризация н-пентана на Н-форме морденита в газовой фазе и в сверхкритическом состоянии. Кинетика и катализ, **2007**, т.48, №6, с. 841-845.
- [7] Богдан В.И., Хелковская-Сергеева Е.Г., Васина Т.В., Казанский В.Б. Ароматизация н-бутана в газовой фазе и в сверхкритических условиях. Кинетика и катализ, **2008**, т. 49, №1, с.122-128.
- [8] Коклин А. Е., Чан В. М. Х., Казанский В. Б., Богдан В. И. Алкилирование изобутана олефинами С4 в традиционных и сверхкритических условиях. Кинетика и катализ, **2010**, т.51, №3, стр.429-434.

## Нелинейные и критические явления в реакциях гетерогенно-каталитического окисления C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов

Корчак В.Н.<sup>1</sup>, Тюленин Ю.П.<sup>1</sup>, Бычков В.Ю.<sup>1</sup>, Слинько М.М.<sup>1</sup>,  
Песков Н.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической физики РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет, Москва*  
*korchak@chph.ras.ru*

Установлено [1-3], что в определенном диапазоне условий реакции (температура, время контакта, отношение концентраций реагентов) процесс окисления C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов на металлическом никеле, кобальте и палладии переходит из стационарного режима в автоколебательный режим. Методами термогравиметрии, масс-спектрометрии, термопрограммированного восстановления и окисления было показано, что в ходе автоколебаний скорости каталитического окисления углеводорода происходит периодическое изменение состояния катализатора (окисление и восстановление металла, отложение и удаление углерода). Показано, что на пространственно разделенных образцах никелевых катализаторов наблюдается синхронизация автоколебаний скорости окисления метана. Установлено, что более активный никелевый катализатор вызывает вынужденные колебания скорости окисления метана на кобальтовом катализаторе. В отличие от никеля и кобальта, на палладиевом катализаторе характер автоколебаний обусловлен не только изменением степени окисления металла, но и интенсивным отложением и удалением углерода.

Литература:

- [1] V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tyulenin, M.M. Slinko, V.N. Korchak, *Special Surface Science issue in honor of Gerhard Ertl's Nobel Prize* **2009**, 603 1680.
- [2] V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tyulenin, M.M. Slinko, D.P. Shashkin and V.N. Korchak, *J. Catal.* **2009**, 267, 181.
- [3] V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tyulenin, M.M. Slinko, V.N. Korchak, *Catal Lett*, **2011**, 141, 602

## **Неодимовые комплексы со структурно жесткими объемистыми карбоксилатными и фосфатными лигандами: синтез, особенности строения и перспективы в полимеризации диенов**

Нифантьев И.Э.<sup>1,3</sup>, Тавторкин А.Н.<sup>1</sup>, Яковлев В.А.<sup>1</sup>, Глебова Н.Н.<sup>1</sup>,  
Костицина Н.Н.<sup>1</sup>, Гавриленко И.Ф.<sup>1</sup>, Ройтерштейн Д.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва*

<sup>2</sup>*ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова, Москва*

<sup>3</sup>*Химический факультет Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова, Москва  
inif@org.chem.msu.ru*

Неодимовые катализаторы стереоселективной полимеризации бутадиена и изопрена являются оптимальными с экономической и экологической точек зрения [1]. В настоящей работе впервые синтезированы и всесторонне исследованы структурно жесткие карбоксилатные и фосфатные комплексы лантанидов – прекурсоры тройных каталитических систем полимеризации диенов. Будучи индивидуальными соединениями, они не склонны к ассоциации в растворе, растворимы в углеводородах и по некоторым важным параметрам превосходят существующие промышленные катализаторы полимеризации диенов.

Всесторонне исследовано строение как самих структурно жестких карбоксилатных и фосфатных комплексов лантанидов, так и продуктов их взаимодействия с алюминийорганическими соединениями, являющихся непосредственно каталитическими частицами в полимеризации диенов. Полученные данные позволяют пролить свет на механизм стереоселективного катализа на существующих карбоксилатных и фосфатных неодимовых комплексах.

Литература:

[1] Neodymium based Ziegler catalysts: fundamental chemistry, Ed. by O. Nuyken, Springer, 2006

## **Научные основы дизайна нанокompозитных структурированных катализаторов превращения углеводов и биотоплив в синтез-газ и водород**

Садьков В.А.<sup>1</sup>, Росс Дж.<sup>2</sup>, Сморгыо О.Л.<sup>3</sup>, Мезенцева Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Университет Лимерика, Лимерик, Ирландия*

<sup>3</sup>*Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь*  
*sadykov@catalysis.ru*

Обобщены результаты исследований по созданию высокоэффективных и устойчивых к зауглероживанию нанокompозитных катализаторов трансформации топлив в синтез-газ и водород. Компоненты, активирующие молекулы топлив (никель и его сплавы с Pt, Ru, Fe) комбинируются с устойчивыми в восстановительных условиях оксидами с высокой подвижностью кислорода (флюориты Ln-Ce-Zr-O, перовскиты Ln-Me-O (Ln = La, Pr, Sm, Y; Me = Mn, Cr, Fe)), активирующими O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Выявлены ключевые факторы, определяющие реакционную способность, каталитическую активность и стабильность таких систем, включая состав и структуру металлических и оксидных компонентов, взаимодействие между доменами отдельных фаз в нанокompозитах (перераспределение элементов, декорирование, эпитаксия, образование поверхностных сплавов), спилловер активированных фрагментов и диффузию кислорода по границам доменов. Найдены оптимальные комбинации металлических и оксидных компонентов, обеспечивающие эффективную трансформацию данного вида топлива в синтез-газ. Разработаны методы синтеза, позволяющие управлять как свойствами составляющих компонентов, так и взаимодействием между ними. Структурированные катализаторы на основе нанокompозитов, нанесенных на теплопроводные носители (Fe-Cr-Al сетку и фольгу, Ni-Al пеносплав) показали высокую и стабильную активность в реакциях селективного окисления, паровой, углекислотной и смешанной конверсии C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> углеводов и биотоплив (спиртов, ацетона, анизола, растительных масел) в пилотных реакторах.

## Мембранно-каталитические процессы на цеолитах

Иванова И.И.<sup>1,2</sup>, Федосов Д.А.<sup>1</sup>, Смирнов А.В.<sup>1,2</sup>, Князева Е.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, 119992, Москва*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский проспект, 29, 119991, Москва  
iiivanova@phys.chem.msu.ru*

Цеолитные мембраны, имеющие уникальную кристаллическую структуру, образующую трехмерную систему однородных пор молекулярного размера, представляют большой интерес для мембранного катализа [1,2]. В настоящее время известно около 200 структурных типов цеолитов, позволяющих варьировать размеры пор от 0,3 до 1,2 нм; более 10 из них уже используется для приготовления цеолитных мембран.

В первой части доклада будут рассмотрены основные типы цеолитных мембран и методы их получения. Вторая часть доклада будет посвящена обсуждению свойств цеолитных мембран и перспектив их применения для разделения газовых смесей, абсолютирования органических веществ, а также их использования в мембранном катализе. Будут приведены примеры применения цеолитных мембран в процессах дегидрирования и изомеризации углеводородов, а также дегидратации спиртов с получением олефинов и простых эфиров.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 08-08-00811-а и 10-08-00946-а.

### Литература

- [1] J. Caro, M. Noack, P. Koelsch, R. Schaefer, *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 38, 3-24;
- [2] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 90, 198-220.

## Каталитическое гидрирование полифункциональных органических соединений

Савченко В.И., Дорохов В.Г.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
vsavch@icp.ac.ru*

Процессы каталитического гидрирования полифункциональных органических соединений протекают через последовательные и параллельные превращения промежуточных и целевых продуктов. Так, при гидрировании галогеннитробензолов, помимо гидрирования нитрогруппы, протекает элиминирование галогена. Процесс осложнен образованием значительных количеств промежуточных соединений - соответствующих замещенных N - фенилгидроксиламинов, азокси-, азо- и гидразоксипроизводных.

При гидрировании триглицеридов жирных кислот растительных масел необходимо провести насыщение соединений с тремя и двумя двойными связями без насыщения производных олеиновой кислоты

В докладе приводятся результаты кинетического исследования таких реакций, рассматриваются пути увеличения их селективности, проблемы остановки процесса на стадии получения продуктов неполного гидрирования. Показано, что селективное гидрирование многих органических соединений может быть проведено в существенно более мягких условиях с меньшими энергетическими затратами и капиталовложениями, если процесс проводить в присутствии суспендированных катализаторов платиновой группы. Для этого решены проблемы синтеза новых высокоактивных катализаторов и создания реакторов, обеспечивающих непрерывное пребывание частиц мелкозернистого катализатора в зоне реакции без их уноса.

С использованием рассматриваемых подходов проведена разработка процесса получения пищевых маргаринов с пониженным содержанием транс-изомеров, создана технология селективного синтеза замещенных анилинов из соответствующих нитросоединений, осуществлено получение промежуточных продуктов при гидрировании 2,4,6-тринитротолуола.

## **Катализаторы синтеза Фишера-Тропша - ядро стратегии получения синтетических жидких топлив**

Крылова А.Ю.

*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва  
krylova@ips.ac.ru*

Синтез Фишера-Тропша – практически значимая реакция. Она используется на второй стадии производства жидких топлив из альтернативного сырья. Ее катализируют Fe и Co, которые проявляют максимальную активность при разном отношении  $H_2/CO$  (0,5 и 2, соответственно). Вследствие этого железные катализаторы используют предпочтительно в процессах CTL («уголь в жидкость») и BTL («биомасса в жидкость»), а кобальтовые – в технологии GTL («газ в жидкость»). В обоих случаях применение сларри-реактора накладывает дополнительные требования по очистке синтез-газа от каталитических ядов – серы, кислород- и азотсодержащих соединений. При использовании Fe катализаторов, отличающихся высокой селективностью в отношении образования  $CO_2$ , целесообразно осуществлять углекислотную конверсию сырья, что особенно важно для регионов с дефицитом воды.

Катализаторы синтеза Фишера-Тропша определяют выход и состав образующихся продуктов, а, следовательно, необходимость и способ их облагораживания. Кобальтовые катализаторы отличаются более высокой гидрирующей и полимеризующей активностью. Они позволяют синтезировать линейные алканы с высоким содержанием восков, что делает их перспективными для реализации процессов получения средних дистиллятов – дизельного топлива и керосина. В этом случае для облагораживания используют гидрокрекинг и гидроизомеризацию. Продукты, образующиеся на железных катализаторах, содержат значительное количество олефинов бензиновой и дизельной фракций. Их можно использовать в качестве сырья для нефтехимии. Кроме того, алкилирование бензиновой фракции позволяет получать высокооктановые компоненты бензина, а использование процессов олигомеризации и гидрирования – компоненты дизельного топлива.



## Современные промышленные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций

Климов О.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
klm@catalysis.ru*

Для гидроочистки нефтяных фракций в промышленности в зависимости от состава сырья и назначения процесса используются различные типы нанесённых катализаторов. Современные катализаторы отличаются от катализаторов предыдущих поколений тем что:

1. Содержат металлы только в форме активного компонента (АК), представляющего собой наноразмерные частицы дисульфида  $Mo(W)$  на боковой грани которых локализованы атомы  $Co(Ni)$ .
2. Имеют текстурные характеристики, обеспечивающие максимальное содержание АК на единицу объёма катализатора и доступ к АК всех подлежащих превращению компонентов сырья.
3. Как правило, содержат модифицирующие добавки, минимизирующие нежелательное химическое взаимодействие АК с носителем, а также влияющие на свойства получаемой продукции.
4. Имеют определённые размеры и форму гранул, при максимальной прочности, обеспечивающие диффузию сырья по всему сечению гранулы, а также минимальный перепад давлений в реакторе.

В докладе рассмотрены современные промышленные методы приготовления катализаторов, состав и строение АК, эксплуатационные свойства в гидроочистке различного сырья, основные причины дезактивации и возможные способы регенерации.

## Катализаторы в системах жизнеобеспечения

Путин С.Б.

*ОАО «Корпорация Росхимзащита», Тамбов  
psb@rambler.ru*

Современные проблемы состояния нашей промышленности и общества в целом приводят в последний период к увеличению числа техногенных аварий, экологических катастроф, что в свою очередь требует совершенствования и поиска новых технологий и материалов для защиты человека от воздействий вредных химических веществ.

К таким материалам относятся низкотемпературные катализаторы полного окисления органических микропримесей (продуктов жизнедеятельности), полного окисления СО. Для оптимизации работы регенеративных продуктов по выделению кислорода и повышению ёмкости по диоксиду углерода необходимы каталитические добавки влияющие на скорость разложения надпероксидов щелочных металлов..

Среди научных достижений наших коллективов следует назвать работы ОАО «ЭНПО «Неорганика» по созданию водостойкого гопкалита, позволяющего вести окисление СО при комнатных температурах; исследования, проводимые в Тамбове, направленные на создания технологии гидрофобных цеолитов, титано – силикатов, мезопористых сорбентов типа MOF для удаления микропримесей. Совместный проект ОАО «Корпорация «Росхимзащита» - ОАО «КазХимНИИ» – Институт катализа СО РАН направлен на создание материалов ФСМ с внедрённым фотокатализатором на тканях, предназначенный для самоочищающейся одежды.

Поисковые исследования по совершенствованию продуктов для регенерации воздуха (РП) показали, что применение в качестве катализатора разложения надпероксида калия ферратов железа (VI) позволяет повысить ёмкость РП в 1,5 раза.





# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**Секция 1.** Физико-химические основы  
каталитических процессов  
УД-I-1 ÷ УД-I-45

**Секция 2.** Научные основы производства  
катализаторов  
УД-II-1 ÷ УД-II-37

**Секция 3.** Перспективные каталитические процессы  
УД-III-1 ÷ УД-III-39

**Секция 4.** Промышленные катализаторы и  
каталитические процессы  
УД-IV-1 ÷ УД-IV-26

## **Доклады молодых ученых**

УДМ-I-1 ÷ УДМ-I-8

УДМ-II-1 ÷ УДМ-II-7

УДМ-III-1 ÷ УДМ-III-8

УДМ-IV-1 ÷ УДМ-IV-5



## Изучение активных центров катализаторов Mo/ZSM-5 для ароматизации метана

Дже Гао<sup>1</sup>, Джих-Мирн Джахнг<sup>2</sup>, Джорж Фитцджералд<sup>3</sup>,  
Израиль Уакс<sup>2</sup>, Саймон Подколзин<sup>1</sup>

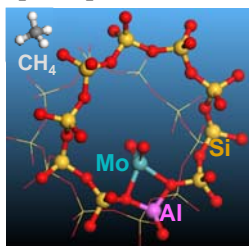
<sup>1</sup>*Stevens Institute of Technology, Хобокен, штат Нью-Джерси 07030, США*

<sup>2</sup>*Lehigh University, Вефлеем, штат Пенсильвания 18015, США*

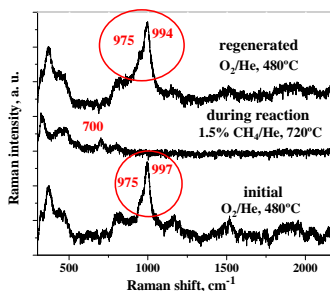
<sup>3</sup>*Accelrys, Сан Диего, штат Калифорния 92121, США*  
*Simon.Podkolzin@Stevens.edu*

Переработка природного газа в ароматические соединения может быть использована при производстве топлив и сырья для химической промышленности. Молибденовые катализаторы на цеолитной подложке позволяют получать бензол из метана. Оптимизация этих катализаторов, однако, затруднена из-за неопределенности структуры активных центров.

Исследование Mo/ZSM-5 катализаторов с переменным количеством Mo (1-5 wt %) и Si/Al (атомарное соотношение 15-140) в потоке метана при 480-760°C было проведено с целью определения начальной структуры активных центров и динамики их изменения при деактивации. Анализ результатов Раман спектроскопии (Рис. 2) с помощью расчетов по теории функционала плотности (Рис. 1) позволяют заключить, что Mo изначально находится в отдельных MoO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) структурах и затем переходит в карбидные наночастицы. Первоначальная атомарная дисперсия Mo и каталитическая активность могут быть полностью восстановлены при обработке кислородом.



**Рисунок 1.** DFT model of *isolated* MoO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) bound to framework Al in ZSM-5 with  $\nu_s(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$  of 975 cm<sup>-1</sup>.



**Рисунок 2.** *Operando* Raman spectra for 3 wt % Mo/ZSM-5 (Si/Al=15).

## Кинетика окислительной конденсации метана на LiMnW-оксидном катализаторе

Магомедова М.В.<sup>1</sup>, Махлин В.А.<sup>1</sup>, Зыскин А.Г.<sup>1</sup>,  
Локтев А.С.<sup>2</sup>, Дедов А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИИХС РАН, Москва

<sup>2</sup>РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва  
podlesnaya@ips.ac.ru

Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) привлекает большое внимание, как один из эффективных способов получения этилена из природного и попутного газа. В последнее время ряд авторов предложили оксидно-композитные катализаторы на основе кремния, вольфрама, марганца, отличающиеся высокой селективностью, что открывает перспективу промышленной реализации процесса и делает актуальной разработку кинетической модели ОКМ.

Анализ литературных данных и результаты наших исследований показали, что процесс химических превращений для реакции ОКМ на LiMnW-оксидном катализаторе может быть аппроксимирован несколькими наборами стехиометрических уравнений реакций, возможных в условиях процесса. В настоящей работе методом математического моделирования проведена дискриминация схем стехиометрических уравнений. С этой целью для известных наборов стехиометрических уравнений были разработаны кинетические модели скоростей реакций по веществам, найдены численные значения кинетических параметров, рассчитаны значения конверсии метана, селективности по C<sub>2</sub> и соотношения этилен/этан. Получены корреляционные зависимости для условий соответствующих опытов.

Исследования поддержаны Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и программой «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», проект 9762.

## Кинетика полимеризации низших олефинов в присутствии цирконоценовых катализаторов

Джабиева З.М., Топилин С.В., Джабиев Т.С.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
timur@cat.icp.ac.ru*

Цирконоценовые и пост-цирконоценовые новые катализаторы полимеризации этилена и пропилена являются не только очень активными, но и позволяют создавать целевые продукты с необходимыми свойствами, которые задаются стереорегулярностью полимерной цепи. Ясно, что выяснение детального механизма действия этих гомогенных каталитических систем позволит менять свойства получаемых полимеров целенаправленно, варьируя целый набор условий синтеза полимерных цепей. Выяснения механизма процесса требует детального кинетического изучения этих систем. Только знание механизма реакции позволяет объяснить активность катализаторов, превосходящую на несколько порядков активность катализаторов предыдущих поколений [1-4].

Необычные кинетические закономерности (высокий порядок по концентрации мономера, экстремальные зависимости скорости процесса от концентрации цирконоцена и от температуры) указывают на кластерный характер активного центра, что приводит к многосубстратной активации по аналогии с ферментативным катализом. В докладе будут обсуждены наши кинетические данные.

Литература:

- [1] Dzhabieva Z.M., Pokostina N.V., Dzhabiev T.S. *Polymer Sci. A (Ru)* **2001**, 43, 1743.
- [2] Dzhabieva Z.M., Pokostina N.V., Dzhabiev T.S.T.S., Kuznetsova S.A., Topilin S.V. *Polymer Sci. C (Ru)* **2003**, 45, 1616.
- [3] Dzhabieva Z.M., Kuznetsova S.A., Dzhabiev T.S., Uflyand I.E. *Polymer Sci. A (Ru)* **2005**, 47, 1551.
- [4] Zefirova A.K., Shilov A.E. *Doklady AN SSSR* **1961**, 136, 599.



**Диметилированные цирконоцены с триизобутилалюминием в качестве активатора – эффективные гомогенные катализаторы сополимеризации олефиновых и диеновых мономеров**

Бравая Н.М., Панин А.Н.

*Институт проблем химической физики РАН, пр. академика  
Семенова 1, 142432 Черноголовка Московской обл.  
nbravaya@cat.icp.ac.ru*

Металлоценовые каталитические системы на основе комплексов IVB группы являются катализаторами гомо- и сополимеризации олефинов, позволяющими целенаправленно с высокой активностью создавать как традиционные, так и новые полиолефиновые материалы с широким спектром свойств. Наиболее эффективными активаторами в этих системах являются дорогостоящие полиметилалюмоксан (МАО) и перфторфенилбораты или бораны.

Ранее [1,2] мы показали, что 2-замещенные диметилированные бисинденилцирконоцены активируются триизобутилалюминием (ТИБА) в реакциях гомополимеризации олефинов. В данной работе будут представлены и проанализированы экспериментальные данные о каталитических свойствах этих гомогенных систем в двойной и тройной сополимеризации олефинов (этилен, пропилен, гексен-1), а также двойной и тройной сополимеризации олефинов и диенов. Будет приведен анализ микроструктуры формирующихся сополимеров, их молекулярно-массовых, теплофизических и физико-механических характеристик. Мы полагаем, что каталитические системы, представленные в докладе представляют также практический интерес в синтезе олефиновых и олефин/диеновых сополимеров.

Литература:

- [1] Panin, A.N. et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 2001, 39, 1915.
- [2] Babkina O.N. et.al. Кинетика и Катализ, 2002, 43, 371.

## Особенности сополимеризации пропилена с этиленом и высшими $\alpha$ -олефинами в массе пропилена на металлоценовых катализаторах

Недорезова П.М.<sup>1</sup>, Чапурина А.В.<sup>1</sup>, Клямкина А.Н.<sup>1</sup>,  
Аладышев А.М.<sup>1</sup>, Шклярчук Б.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва

*polned@chph.ras.ru*

Исследована сополимеризация пропилена с  $\alpha$ -олефинами ( $C_2 - C_8$ ) в среде жидкого пропилена в присутствии каталитических систем на основе *анса*-металлоценов различного типа. С использованием изоспецифической каталитической системы на основе металлоцена  $C_2$ -симметрии *рац*- $Me_2Si(4-Ph-2-MeInd)_2ZrCl_2$ , активированного метилалюмоксаном, изучена сополимеризация пропилена с этиленом, бутеном-1, пентеном-1, гексеном-1, октеном-1, винилциклогексаном (ВЦГ). Установлено, что «мономерный эффект», наблюдается при сополимеризации пропилена с малыми добавками бутена-1 и пентена-1. Показано, что при сополимеризации пропилена с высшими линейными олефинами  $r_1 \approx r_2 \approx 1$ , при сополимеризации пропилена с ВЦГ  $r_1 \gg r_2$ . Сделан вывод об участии пропилена в формировании АЦ полимеризации. При проведении сополимеризации пропилена с этиленом с использованием металлоцена  $C_1$ -симметрии [1-(9-Flu)-2-(5,6- $C_5H_5$ -2-Me-1-Ind) $C_2H_4$ ]ZrCl<sub>2</sub> выявлено, что в присутствии этилена меняется механизм стереорегулирования полимерной цепи. Этилен предпочтительно координируется и внедряется на стерически затрудненном центре, в то время как пропилен внедряется на менее затрудненном активном месте. Модифицирование ПП малыми добавками олефинов влияет на Тпл и Ткр, степень кристалличности и позволяет варьировать жесткость и эластичность полимеров.

## **Кинетические особенности каталитической полимеризации олефинов в присутствии моноцентровых и полицентровых катализаторов различного состава**

Захаров В.А., Барабанов А.А., Семиколенова Н.В., Мацько М.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
zva@catalysis.ru*

В промышленном производстве изопренового каучука используется каталитическая система  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , модифицированная различными добавками. Микрогетерогенность этого катализатора является причиной агрегации частиц и неравномерности их подачи на линию полимеризации, что способствует получению нестабильного по составу полиизопрена. Ключом к решению этой проблемы является использование малогабаритного турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции на стадии формирования активных центров.

Гидродинамическое воздействие на микрогетерогенный титановый катализатор реализуется в процессе его циркуляции в турбулентном режиме. Это приводит к увеличению активности каталитической системы в полимеризации изопрена за счет получения более реакционно-способных центров. Повышение каталитической активности суспензии при турбулизации потоков во внешнем контуре циркуляции пропорционально длительности экспозиции катализатора. При этом использование трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции на стадии приготовления титанового катализатора дает возможность получения более стабильного по параметру «вязкость по Муни» высокомолекулярного 1,4-цис-полиизопрена с узким ММР.

В докладе представлен анализ кинетических закономерностей полимеризации изопрена с позиции полицентровости катализаторов Циглера-Натта, а также результаты внедрения нового способа модификации каталитических систем в условиях промышленного производства.

**Постметаллоценовые комплексы на основе  
дихлоридных соединений титана с  
диоксаландикарбонатным лигандом –  
катализаторы полимеризации олефинов**

Ришина Л.А.<sup>1</sup>, Галашина Н.М.<sup>1</sup>, Гагиева С.Ч.<sup>2</sup>, Тускаев В.А.<sup>2</sup>,  
Kissin Y.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва*

<sup>3</sup>*Rutgers, The State University of New Jersey, NJ, USA  
rishina@yandex.ru*

Синтезированы и исследованы в качестве катализаторов полимеризации пропилена и этилена постметаллоценовые комплексы  $I \times MgCl_2$  (ПМЦ-1) и  $I \times (LiCl)_2$  (ПМЦ-2), где I – [(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетра-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]TiCl<sub>2</sub>. Показано, что катализатор ПМЦ-1 проявляет большую активность в обеих реакциях и при одних и тех же условиях производит полипропилен (ПП) с более низкой молекулярной массой (ММ). Получаемый ПП представляет собой смесь полимеров из пяти или шести компонентов Флори с различными средними ММ. Наряду с неоднородностью по кинетическим параметрам имеет место и неоднородность по стереоспецифичности. Часть центров создает высокомолекулярный высокоизотактический полимер с температурой плавления  $\geq 150^\circ C$ , в то время как на других центрах образуются синдиотактический и атактический ПП. Для наиболее изоспецифических центров предложен механизм стереоконтроля, подобный механизму для металлоценовых катализаторов C<sub>1</sub>-симметрии. Результаты кинетических исследований, а также анализ молекулярно-массовых и структурных характеристик полученных полимеров позволили заключить, что ПМЦ-1 и ПМЦ-2 представляют собой комплекс I, нанесенный на LiCl и MgCl<sub>2</sub>, соответственно, и различие между этими катализаторами определяется природой носителя.

**Жидкофазное алкилирование изобутана бутенами  
на алюмохлоридных комплексах, полученных  
*in situ* из активированного алюминия  
и *трет*-бутилхлорида**

Дроздов В.А.<sup>1,2</sup>, Арбузов А.Б.<sup>1</sup>, Лавренов А.В.<sup>1</sup>  
Казаков М.О.<sup>1</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИППУ СО РАН, Омск

<sup>2</sup>ОНЦ СО РАН, Омск

drozdov@ihcp.oscsbras.ru

Изучена жидкофазная реакция алкилирования изобутана бутенами при  $T=303$  К и  $P=2.5-3.0$  МПа на алюмохлоридных комплексах, полученных непосредственно в каталитическом реакторе *in situ* из активированного алюминия ( $Al^*$ ) и *трет*-бутилхлорида (ТБХ) при их различном мольном отношении.

Показано, что реакция алкилирования преимущественно протекает при мольном соотношении  $Al^*:ТБХ=1:1$  и массовых скоростях подачи бутенов 2.5 и 5 ч<sup>-1</sup>. Состав образующихся в этих условиях алюмохлоридных комплексов по данным ИК-спектроскопии МНПВО в основном представлен ионами  $AlCl_4^-$  и  $Al_2Cl_7^-$ . При уменьшении количества *трет*-бутилхлорида до мольного соотношения  $Al^*:ТБХ=1:0.25$  и увеличении массовой скорости подачи бутенов основным направлением реакции становится сопряженная олигомеризация, а наряду с ионами  $AlCl_4^-$  и  $Al_2Cl_7^-$  регистрируются полядерные ионы  $Al_3Cl_{10}^-$  и  $Al_4Cl_{13}^-$ . При соотношении  $Al^*:ТБХ=1:4$  и малой скорости подачи бутенов протекает реакция самоалкилирования изобутана. Состав комплексов в этом случае представлен преимущественно ионами  $AlCl_4^-$  и молекулярной формой  $AlCl_3 \times \textit{трет}\text{-}C_4H_9Cl$ .

Предположено, что ионные формы алюмохлоридных комплексов в условиях реакции выполняют роль не только каталитических центров, но и «буферных» состояний, координирующих образование активной молекулярной формы хлорида алюминия.

**Развитие концепции межслойной динамики  
активных центров катализаторов  
гидрообессеривания на основе сульфидов  
переходных металлов**

Коган В.М.<sup>1</sup>, Никульшин П.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект, д. 47, 119991, Москва*

<sup>2</sup>*Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, д. 244, 443100, Самара  
vmtk@ioc.ac.ru*

На основании критического анализа современных представлений о катализе сульфидами переходных металлов и результатов собственных исследований механизмов превращения сероорганических соединений нами выдвинута концепция о динамической природе активных центров (АЦ), согласно которой АЦ, образующиеся и функционирующие в условиях реакции, способны осциллировать между слоями промотированного сульфида молибдена. Из наших предыдущих работ было известно, что введение промотора приводит к разделению АЦ на два типа – на более активные «быстрые» и менее активные «медленные». Концепция предполагает, что «быстрый» центр образован совокупностью двух единичных Мо кластеров, расположенных на соседних слоях  $\text{MoS}_2$ , один из которых промотирован Со или Ni. «Медленный» центр – это непромотированный кластер дисульфида молибдена. Согласно выдвинутой концепции возможно взаимное превращение «быстрых» и «медленных» центров вследствие обратимой миграции серы и промотора между слоями кристаллита в атмосфере водорода. Дается обоснование известного положения «реберно-обручевой» модели о том, что центры гидрирования располагаются преимущественно на «обручах» кристаллитов  $\text{Co(Ni)MoS}_2$ , а центры обессеривания – на ребрах. Предложенная концепция позволяет выработать критерии оценки эффективности работы катализаторов гидрообессеривания различного вида сырья.

## **Взаимосвязь каталитических свойств, состава и морфологии наноструктурированных сульфидов переходных металлов**

Никольшин П.А., Можаяев А.В., Пимерзин Ал.А., Пимерзин А.А.

*Самарский государственный технический университет, Самара  
p.a.nikulshin@gmail.com*

Целью работы являлось установление взаимосвязи каталитических свойств и морфологии наноструктурированных сульфидов переходных металлов – активных компонентов катализаторов гидроочистки нефтяных фракций.

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости  $Al_2O_3$  растворами поликомметаллатов различных типов и состава и органических комплексонов, с последующей сушкой и сульфидированием в среде  $H_2S/H_2$ . Состав и морфологию активной фазы определяли методами ПЭМ ВР и РФЭС.

Каталитические свойства оценивали в реакциях гидрообессеривания тиофена, дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена, гидрирования *n*-гексена, бензола, нафталина и гидроочистке различных нефтяных фракций.

Выявлены взаимосвязи геометрии активной фазы и каталитических свойств: активности и селективности в реакциях гидрирования и гидрообессеривания. Установлено, что с ростом числа слоев активной фазы увеличивается глубина гидрообессеривания дизельных фракций. Возрастание линейного размера наночастиц активной фазы приводит к повышению селективного фактора в пользу гидродесульфуризации при гидроочистке смесей, моделирующих бензин каталитического крекинга.

Найдены эффективные способы воздействия на морфологию активной фазы с целью оптимизации ее каталитических свойств.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», 2009-2013 г.г.*

## Концепция кислотно-основного катализа сульфидами металлов

Старцев А.Н.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
startsev@catalysis.ru*

Рассмотрена структура активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Активный компонент представляет собой одиночный пакет  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) с атомами Ni или Co, локализованными в его боковой грани. Принципиальной особенностью структуры является водород, окклюдированный в его матрицу и находящийся в центре «пустой» тригональной призмы из шести атомов серы под атомом Ni (Co) на расстоянии 1.5 Å. Окклюдированный водород появился в структуре активного компонента в процессе осернения катализаторов в результате его окислительного присоединения к атому Ni (Co). Именно окклюдированный водород создает электронную  $d^6$  конфигурацию активного атома металла Ni(IV) или Co(III), которые являются льюисовскими кислотными центрами с двумя вакантными  $d_{z^2}$  и  $d_{xy}$  орбиталями. Поэтому активные центры способны адсорбировать донорную молекулу тиофена – льюисовское основание. Гомолитическая активация водорода происходит на спаренных атомах серы в боковой грани одиночного пакета  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ). Движущей силой этого процесса является наличие химической связи S – S между терминальными атомами серы, которые ограничивают электронейтральную молекулу активного компонента и выступают в роли льюисовских основных центров. Избыток электронной плотности с терминальных атомов серы передается на адсорбированную молекулу водорода, приводя к его гомолитической диссоциации. Высокая скорость каталитического процесса и низкое значение энергии активации каталитической реакции обеспечиваются быстрой передачей электронов и протонов по системе химических связей внутри электронейтральной макромолекулы активного компонента.



## **Pt- и Pd-содержащие наноалмазы в гидрировании и гидроаминировании**

Магдалинова Н.А.<sup>1</sup>, Ключев М.В.<sup>1</sup>, Вершинин Н.Н.<sup>2</sup>, Ефимов О.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ивановский государственный университет, Иваново*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московская обл.  
mn2408@mail.ru*

Наноалмазы (НА) - углеродный материал с кристаллической структурой алмаза. Поверхность кристаллов НА всегда дефектна, а ее площадь зависит от методики их производства и очистки [1]. Поверхностные атомы углерода в НА имеют нескомпенсированные связи, поэтому, НА обладают не только высокой удельной площадью поверхности, но и уникальной сорбционной способностью. В этой связи в работе использованы Pt- и Pd-содержащие НА в качестве катализаторов модельных реакций гидрирования ненасыщенных соединений и гидрогенизационного аминирования альдегидов ароматическими аминами.

Согласно полученным результатам, Pt- и Pd-НА в мягких условиях ( $P_{H_2}=0.1$  МПа,  $T=298-318$  К, органические растворители) существенно активнее и селективнее в указанных реакциях, чем Pd/C. Следует отметить высокую стабильность Pt- и Pd-НА: при многократном использовании все параметры остаются постоянными.

Работа выполнена в рамках Программы «Развитие фундаментальных научных исследований в области создания функциональных наноматериалов в УНК «Химическая физика Ивановского государственного университета и ИПХФ РАН», проект РНП.2.2.1.1/11465, и внутреннего гранта Ивановского государственного университета «Развитие научно-исследовательской и инновационной деятельности молодых преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов на 2010-2011 гг.».

Литература:

[1]. Вершинин, Н.Н.; Алейников, Н.Н.; Бакаев, В.А.; Ефимов, О.Н. *Российские нанотехнологии* **2008**, 5-6, 39.

## **Что может дать изучение автоколебательных режимов для понимания механизма гетерогенных каталитических реакций**

Слинько М.М.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
slinko@polymer.chph.ras.ru*

В последнее время автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции стали уникальным инструментом, который позволяет получать дополнительную информацию о механизме гетерогенной каталитической реакции. [1]. На примере результатов, полученных при изучении колебательных режимов в реакциях окисления СО и углеводородов на металлических катализаторах, будет показано, какую информацию о механизме реакции можно получить из анализа характера колебаний (регулярные, квазипериодические, хаотические), периода и формы колебаний, сдвига по фазе между колебаниями концентраций различных продуктов реакции, а также из наблюдения за пространственно-временными структурами на поверхности катализатора.

Литература:

[1] М.Г. Слинько «Нелинейная динамика в катализе», Катализ в промышленности, 2006, N1, с.5

**Механизм низкотемпературного окисления  
метанола на монослойных  $V_2O_5/TiO_2$   
катализаторах**

Каичев В.В., Сараев А.А., Чесалов Ю.А., Попова Г.Я.,  
Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
vvk@catalysis.ru*

В работе представлены результаты исследования окисления метанола на монослойном  $V_2O_5/TiO_2$  катализаторе. Показано, что в мягких условиях реакция протекает преимущественно по двум конкурирующим маршрутам, приводящим к образованию диметоксиметана (ДММ) и метилформиата (МФ). При температуре 70-100°C селективность по ДММ превышает 90%. С ростом температуры доминирующим процессом становится образование метилформиата. При температуре 140-150°C селективность по МФ достигает 90% при конверсиях метанола 40-80%. В условиях реакции методом ИК-спектроскопии на поверхности катализатора идентифицированы адсорбированные молекулы метанола, метокси-группы, диоксиметиленовые и формиатные группы. Установлено, что диоксиметиленовые комплексы являются интермедиатами образования ДММ, реакция поверхностных формиатов с метанолом приводит к образованию МФ. Согласно данным *in situ* РФЭС и XANES спектроскопии при окислении метанола происходит обратимое восстановление катионов  $V^{5+}$  до  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$ , в то время как состояние катионов титана не меняется. Следовательно, реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса – ван Кревелена с участием кислорода оксидных ванадиевых форм. На основании кинетических и *in situ* спектроскопических исследований предложен детальный механизм окисления метанола, включающий маршруты образования ДММ, МФ, формальдегида, муравьиной кислоты, СО и СО<sub>2</sub> и учитывающий обратимое восстановление катионов ванадия.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН на 2011 г. (Программа № 21).

## Application of *in situ* Mössbauer spectroscopy for the study of tin-modified Pt and Au catalysts used in low temperature CO oxidation

Borbáth I.<sup>1</sup>, Somodi F.<sup>1</sup>, Hegedűs M.<sup>1</sup>, Stichleutner S.<sup>2</sup>, Lázár K.<sup>2</sup>, Margitfalvi J.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Nanochemistry and Catalysis, Chemical Research Center, HAS, Budapest, P.O.B. 17, H-1525 Hungary*

<sup>2</sup>*Institute of Isotopes, HAS, Budapest, P.O. Box 77, H-1525 Hungary*  
*borbath@chemres.hu*

Low temperature CO oxidation over SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Sn-modified Pt and Au catalysts prepared by an organometallic method have been investigated using Thermal Programmed Oxidation technique. *In situ* <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopy has been used to follow compositional and structural changes of these catalysts during the catalytic run. All results indicated that the origin of the promoting effect of tin is rather complex.

The results of Mössbauer spectroscopy over SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported alloy type Sn-Pt catalysts with different Sn/Pt ratios showed that under condition of CO oxidation the PtSn alloy phases are oxidized and strongly reconstructed. Alloy phases were transformed to Sn<sup>4+</sup> oxide species and Sn-Pt alloys with decreasing tin content in the order: PtSn<sub>4</sub> → PtSn<sub>2</sub> → Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> → PtSn → Pt<sub>3</sub>Sn. The results show that the *in situ* formed, highly mobile “Sn<sup>n+</sup>-Pt” *ensemble sites* are responsible for high activity.

Analysis of *in situ* Mössbauer spectra obtained over Au/SnO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts shows that after activation in H<sub>2</sub> at 350°C all the three oxidation states of tin (Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup> and Sn<sup>0</sup> – in AuSn alloy) coexist. Upon reduction /oxidation cycle, almost 80 % of tin may take part in the reversible interconversions of Sn<sup>4+</sup> to Sn<sup>2+</sup> and to AuSn alloy. The activity measurements suggested that the atomic closeness of Au nanoparticles and Sn species may play important role in the activation of O<sub>2</sub>. Moreover, results indicate that the high activity can also be attributed to the stabilization of well-dispersed Au particles by surface Sn<sup>n+</sup> ions.

## ***In-situ* EXAFS/XRD мониторинг формирования активных центров в Pd/Zn каталитических системах**

Мурзин В.Ю.<sup>1,2</sup>, Велигжанин А.А.<sup>2,3</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>2,3</sup>,  
Варгафтик М.Н.<sup>4</sup>, Козицына Н.Ю.<sup>4</sup>, Цодиков М.В.<sup>1</sup>, Моисеев И.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», Москва

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт, Москва

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Москва

*vadim.murzin@gmail.com*

Контролируемое формирование активных центров в каталитических системах представляет собой важную задачу современного катализа. Ранее была показана возможность формирования наноразмерных гетерометаллических частиц посредством разложения соответствующих гетерометаллических ацетатных комплексов [1]. Описанный способ был применен для создания Pd/Zn каталитических систем, свойства которых были изучены в реакции восстановительной дегидратации спиртов [2].

В настоящей работе проведен сравнительный анализ термического восстановления гетерометаллического комплекса Pd( $\mu$ -OCOCH<sub>3</sub>)Zn(OH<sub>2</sub>) и его монометаллических аналогов – Pd<sub>3</sub>( $\mu$ -OCOCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> и Zn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O в токе водорода при варьруемой температуре. Структурные изменения в ходе разложения контролировались методами XRD и EXAFS в режиме *in-situ* на оборудовании станции «Структурное материаловедение», НИЦ «Курчатовский Институт» г. Москва.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 11-03-00820, 11-03-01020) и “Хальдор Топсе А/О”.

Литература:

[1] N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 2072-2086

[2] A.V. Chistyakov, M.V. Tsodikov, V.Yu Murzin, F.A. Yandieva, Ya.V. Zubavichus, N. Yu. Kositsyna, V.V. Kriventsov, A.E. Gekhman, I.I. Moiseev. *Kinet. Catal.* 52 (2011) V2 1-16.

## Высокоактивные катализаторы на основе интерметаллидов для риформинга метана углекислым газом

Аркатова Л.А.<sup>1</sup>, Пахнутов О.В.<sup>1</sup>, Шмаков А.Н.<sup>2</sup>,  
Найбороденко Ю.С.<sup>3</sup>, Касацкий Н.Г.<sup>3</sup>, Цапало Л.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск  
<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск  
<sup>3</sup>Отдел структурной макрокинетики СО РАН,  
пр. Академический, 10/3, Томск  
larisa-arkatova@yandex.ru

Цель данной работы – разработка активных и стабильных катализаторов на основе интерметаллида  $Ni_3Al$ , модифицированного рядом переходных металлов, для углекислотной конверсии метана. Промотирование осуществлялось как на стадии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), выбранного в качестве метода получения данных материалов, так и методом ионной имплантации.

Получены каталитические данные [1,2] (в температурном интервале 700-900°C), согласно которым степени конверсии метана и углекислого газа достигают 75-82% на непромотированных образцах, а при введении Mo, Pt - 95-99 %.

В докладе будут детально освещены вопросы СВС, имплантации как эффективного метода модифицирования катализаторов, а также свойства, структура и поведение новых каталитических систем на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  в процессе конверсии природного газа с приведением обширного теоретического и экспериментального материала.

Литература:

- [1] Патент № 2349380 РФ, 2009. Найбороденко Ю.С. Касацкий Н.Г., Китлер В.Д., Аркатова Л.А. и др. «Катализатор и способ получения синтез-газа углекислотной конверсией метана».
- [2] L.A. Arkatova, Catal. Today **2010**, 157, 170.

**Взаимодействие металл-носитель  
в наноразмерных катализаторах Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
результаты изучения кинетики спекания и  
локальной структуры нанесенного золота**

Мороз Б.Л., Нартова А.В., Зюзин Д.А., Герасимов Е.Ю.,  
Шмаков А.Н., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Бухтияров В.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
moroz@catalysis.ru*

В докладе рассматриваются результаты систематического исследования взаимодействия между кристаллитами золота и носителем в «реальных» катализаторах Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выполненного авторами с использованием широкого круга методов (ЭСДО, ЭМВР, РФА, РРЭП и др.). В рамках этой работы впервые изучена кинетика спекания золота на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при прокаливании на воздухе, определен вид кинетического уравнения процесса спекания и найдены значения его энергии активации ( $E_{act}$ ). На основе полученных данных сделан вывод о механизме спекания и его зависимости от температуры прокаливания ( $T_{calc}$ ). Высокие значения  $E_{act}$ , а также то, что миграция кристаллитов преобладает только при  $T_{calc} > 670$  К, а до этого частицы золота растут в основном путем миграции атомов Au от одного кристаллита к другому, указывают на наличие сильного взаимодействия между частицами Au<sup>0</sup> и поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Моделирование структуры нанокристаллита золота на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выявило соответствие геометрии кристаллических решеток, необходимого для нарастания грани кристаллита золота параллельно одноименной грани Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием химической связи Au–O. Существование эпитаксиального взаимодействия подтверждено экспериментально при исследовании систем Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами ПЭМВР и РРЭП. Это взаимодействие может быть причиной удивительной устойчивости наночастиц Au к спеканию, которую мы наблюдали в условиях высокотемпературных каталитических процессов, таких как окисление СО в дизельном выхлопе или гидронолиз пиридина с образованием N,C-нановолокон, а также – при регенерации зауглероженных Au катализаторов.

## **Кинетика низкотемпературного изотопного обмена в молекулярном водороде как метод определения энергии связи в металле на поверхности нанесенных катализаторов**

Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Антонов А.Ю.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва  
kseniazavoronkova@rambler.ru*

Вопрос о различии удельной каталитической активности (УКА) массивных металлов и нанесенных на различные носители не теряет своей актуальности и является весьма сложным. Чаще всего наблюдается снижение УКА нанесенных металлов, и это объясняется влиянием носителя, однако, возможно, что причина кроется в уменьшении размеров металлических частиц.

В работе исследована кинетика  $H_2$ - $D_2$  обмена в интервале температур  $77 \div 273K$  на Ru, Rh, Pt, полученных как в виде плёнок, напыленных в высоком вакууме, так и в виде низкопроцентных катализаторов, нанесенных путем пропитки на различные носители: сибунит,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ .

Установлено, что характер температурной зависимости УКА нанесенных металлов сильно отличается от такового пленок, вследствие чего УКА может как уменьшаться, так и увеличиваться, в зависимости от температуры, при которой делается сравнение. Показано, что значения УКА Ru/ $Al_2O_3$  и Ru/сибунит во всем исследованном температурном интервале идентичны, т.е. не наблюдается влияния природы носителя. С помощью метода, разработанного при изучении кинетики  $H_2$ - $D_2$  обмена на пленках редкоземельных металлов[1], определены значения энергии связи в частицах нанесенных металлов, которые оказались значительно ниже, чем в массивных. Сделан вывод, что это снижение является в данном случае результатом именно уменьшения размеров частиц, а не влиянием носителя. Метод определения энергии связи в металлах на поверхности может быть полезен для характеристики катализаторов, которые могут быть использованы для проведения других реакций, в том числе реакций дожигания выхлопных газов.

[1] Жаворонкова К.Н. Определение состава, энергии связи и электронных переходов на поверхности интерметаллидов переходных металлов с благородными и простыми металлами.//Химическая технология.-2009. № 1. с. 8- 16.



## **Теоретический и экспериментальный анализ процессов переноса электрона на поверхности наноструктурированных катализаторов**

Ростовщикова Т.Н.<sup>1</sup>, Локтева Е.С.<sup>1</sup>, Гуревич С.А.<sup>2</sup>, Кожевин В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва*

<sup>2</sup>*Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург  
rtn@kinet.chem.msu.ru*

На примерах наноструктурированных катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования [1], показано, что, помимо собственного размера частиц, большое значение в катализе имеет среднее расстояние между частицами, определяющее возможность переноса электрона между близко расположенными частицами или между частицей и проводящим носителем. Для катализаторов на непроводящих подложках весьма существенными оказываются электростатические взаимодействия между частицами, организованными в ансамбли. Активность катализаторов на основе ансамблей взаимодействующих наночастиц на порядки выше по сравнению с традиционными катализаторами, включающими отдельные частицы и плотные металлические пленки. Роль процессов переноса заряда между нанесенной частицей и проводящей подложкой усиливается при уменьшении степени заполнения поверхности катализатора. Представлены экспериментальные и теоретические подтверждения участия заряженных частиц металла в каталитических процессах, протекающих через стадии обмена электроном между катализатором и реагентом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования (Государственный контракт № 02.740.11.0026) и РФФИ (№ 11-03-00403 и 10-03-00372)

Литература:

[1] Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Российские Нанотехнологии 2007, 2, 47.

**Окисление NO на Ag<sub>7</sub> кластере, адсорбированном  
на поверхности оксида кремния.  
Квантово-химическое исследование методом  
внедренного кластера**

Шор Е.А., Лалетина С.С., Шор А.М., Наслузов В.А.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск  
shor-elena@rambler.ru*

Поверхностные нитраты (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/адс) рассматриваются как начальные интермедиаты селективного каталитического восстановления NO в N<sub>2</sub> углеводородами, идущего с участием кластеров серебра закрепленных на оксидных подложках [1].

Нами, методом EPE – внедрения квантово-механического кластера в эластичное, поляризуемое молекулярно-механическое окружение [2,3], изучена модельная реакция окисления NO на кластере Ag<sub>7</sub>, закрепленном на парамагнитных дефектных центрах поверхности оксида кремния. Рассчитаны структурные, энергетические и электронные характеристики адсорбционных форм реагентов (NO/Ag<sub>7</sub>/SiO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ag<sub>7</sub>/SiO<sub>2</sub>) и продуктов реакции (NO<sub>2</sub>/Ag<sub>7</sub>/SiO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>δ-</sup>/Ag<sub>7</sub>/SiO<sub>2</sub>). Получены структуры переходных состояний и рассчитаны величины барьеров активации. На основании полученных данных предложен наиболее оптимальный путь образования поверхностных нитратов.

Работа поддержана Президиумом РАН (проект 22.51).

Литература:

- [1] Shimizu K., Satsuma A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2677.
- [2] Nasluzov V.A., Ivanova E.A., Shor A.M., Vayssilov G.N., Birkenheuer U., Rösch N. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2228.
- [3] Shor A.M., Shor E.A., Nasluzov V.A., Vayssilov G.N., Rösch N. *J. Chem. Theory and Comput.* **2007**, 3, 2290.

## Квантово-химическая диагностика наноэффетков в каталитических системах на основе золота

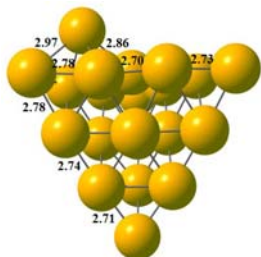
Пичугина Д.А.<sup>1,2</sup>, Белецкая А.В.<sup>1</sup>, Мухамедзянова Д.Ф.<sup>1</sup>,  
Шестаков А.Ф.<sup>2</sup>, Кузьменко Н.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
*daria@phys.chem.msu.ru*

Наночастицы золота являются активными катализаторами многих реакций, представляющих промышленный и экологический интерес. Интересную задачу представляет разработка и совершенствование теоретических моделей для детального описания строения нанокластеров золота и моделирования каталитических реакций, протекающих с их участием.

В докладе рассмотрены результаты применения кластерного подхода, реализованного различными методами квантовой химии. На основе расчета структуры кластеров золота, а так же биметаллических систем, моделирования адсорбции на их поверхности тестовых молекул и каталитических реакций (окисление СО, синтез Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, изомеризация аллилбензола) показано, что возникновение центров Au<sup>δ+</sup> на поверхности частицы может происходить ввиду дефектности структуры или при введении дополнительного металла Ni или Pd, в это случае возрастает степень активации субстратов исследуемых реакций и снижается эффективная энергия активации.



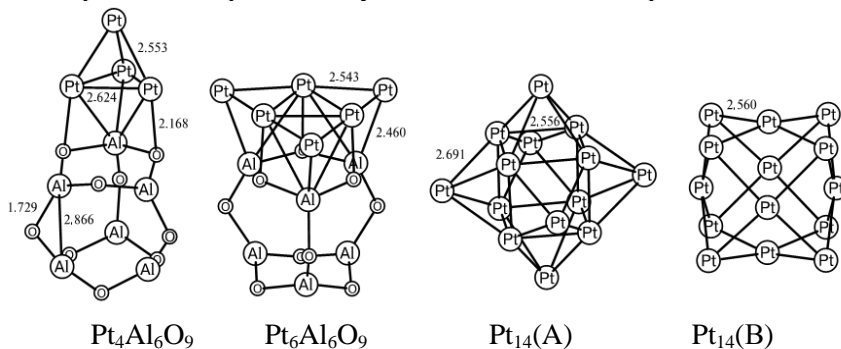
*Работа выполнена в рамках гранта государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-6512.2010.3 и гранта Президента РФ МК-107.2011.3.*

## Механизм каталитического превращения метана на наноклстерах платины по данным квантово-химических расчетов

Исаков Д.Р., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.

*Казанский государственный технологический университет,  
ул. Карла Маркса, 68, 420015, Казань  
isakov@kstu.ru*

С использованием GGA DFT методом PBE в базе гауссовых функций L11 (программа ПРИРОДА) установлено, что кластеры ( $Pt_4$ ,  $Pt_{14}(A)$ ), выявляющие активность атомов платины, расположенных в вершинах и на ребрах кристаллов, более реакционно-способны в реакции образования этана из метана, чем кластеры ( $Pt_6$ ,  $Pt_{14}(B)$ ), моделирующие плоскую грань кристалла. Показано, что наличие подложки ( $Al_6O_9$ ) и увеличение размера кластера снижает реакционную способность кластеров платины.



Выявлены три стадии, которые являются лимитирующими в различных по размеру и строению кластерах платины. Это - миграция метильной группы в мостиковое положение между двумя атомами платины; перенос метильной группы на атом платины, к которому уже присоединена другая метильная группа; процесс образования связи C-C.

## Каталитические превращения углеводородов на координационно-ненасыщенных соединениях Zr и Ti. Теоретическое исследование методом функционала плотности

Устынюк Л.Ю.<sup>1</sup>, Нифантьев И.Э.<sup>1</sup>, Фушман Э.А.<sup>2</sup>, Устынюк Ю.А.<sup>1</sup>,  
Лунин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>2</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва  
leila\_ust@mail.ru*

Метод функционала плотности использован для исследования реакций гидрогенолиза алканов и полимеризации олефинов в каталитической системе Ермакова-Бассе, представляющей собой смесь гидридов циркония или титана, иммобилизованных на поверхности кремнезёма. Показано, что реакция расщепления C-C связей алканов с наибольшей эффективностью протекает на центрах  $=M^{III}H$  и  $=M^{IV}H_2$  ( $M=Zr, Ti$ ), а участие в этом процессе центров  $\equiv M^{IV}H$  маловероятно. Полимеризация этилена протекает на гидридах четырёхвалентных Zr и Ti, а участие гидридов  $=M^{III}H$  в процессе полимеризации маловероятно. Предложены два способа стабилизации поверхностных металл-гидридных центров. Первый из них основан на введении объёмного  $\pi$ -лиганда. В качестве второго способа предложены биядерные комплексы, в которых атомы Zr или Ti связаны между собой гидридными и кислородными мостиками.

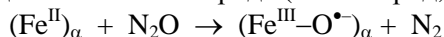
Установлены детальные механизмы и рассчитаны энергетические характеристики образования ионных пар  $(\eta^5-C_5H_5)_nMR^+A^-$  и их реакций с олефинами ( $M=Zr, Ti$ ;  $n=1,2$ ; R=модель полимерной цепи;  $A^-$ =противоион, образованный В- и Al-содержащим активатором). Установлены причины различий в свойствах систем, в которых используются В- и Al-содержащие активаторы, в частности того, что для последних (в отличие от первых) для проявления системой каталитической активности необходимы высокие соотношения Al-переходный металл.

## Низкотемпературное окисление метана в метанол на цеолите FeZSM-5

Староконь Е.В., Парфенов М.В., Пирутко Л.В., Панов Г.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
starokon@catalysis.ru*

Огромные природные запасы метана и способность Fe-содержащих ферментов метан-монооксигеназ (ММО) вести его селективное окисление в метанол, подталкивают химиков к поиску эффективных каталитических систем, способных вести эту реакцию химическим путем. Однако в течение многих десятилетий эта проблема не поддается решению и требует более глубоких знаний о механизме взаимодействия  $\text{CH}_4$  с активным кислородом катализатора. В этой связи большой интерес представляют цеолиты Fe-ZSM-5, содержащие особые комплексы  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $\alpha$ -центры), способные при действии закиси азота образовывать активную форму анион-радикального кислорода ( $\alpha$ -кислород,  $\text{O}_\alpha$ ):



$\alpha$ -Кислород является удобной моделью активного кислорода ферментов. Подобно ММО,  $\text{O}_\alpha$  при комнатной температуре окисляет метан с образованием поверхностных продуктов, дающих при экстракции метанол [1].

В докладе будут представлены результаты последних работ, выполненных на Fe-ZSM-5 нового поколения с концентрацией  $\text{O}_\alpha$  100  $\mu$  моль/г. Это позволяет провести точные стехиометрические измерения, а также применить комплекс спектральных и изотопных методов для идентификации образующихся поверхностных продуктов. При повышении температуры до 50°C возможно кратное число оборотов реакции на одном  $\alpha$ -центре с накоплением метанола на поверхности. Это открывает возможность для проведения стационарной каталитической реакции, что является предметом нашего исследования в настоящее время.

Литература:

[1] Starokon E.V., Parfenov M.V., Pirutko L.V., Abornev S.I., Panov G.I. J. Phys.Chem.C 2011, 115, 2155

## Селективное окисление спиртов на серебряных катализаторах, нанесенных на $\text{Si}_3\text{N}_4$

Блохина А.С.<sup>1</sup>, Курзина И.А.<sup>2</sup>, Соболев В.И.<sup>3</sup>, Колтунов К.Ю.<sup>3</sup>,  
Водянкина О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Томский государственный университет, Томск*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет, Томск*

<sup>3</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*blohina@sibmail.com*

Использование высокотеплопроводных материалов на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в качестве носителей для Ag систем является перспективным направлением в области селективного окисления спиртов [1]. В работе исследованы процессы селективного окисления этиленгликоля и этанола на серебряносодержащих системах (5 мас % Ag/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Установлена роль условий приготовления на физико-химические характеристики материалов. Показано, что нанесение трифторацетата серебра из органической среды на поверхность носителя позволяет формировать системы с равномерным распределением частиц (50÷100 нм) серебра, устойчивых к воздействию высокой температуры. Селективность реакции окисления этиленгликоля в глиоксаль на Ag/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ , составляет ~ 41 % при конверсии этиленгликоля ~ 76 %. Выявлено влияние фазового состава и структуры носителя на каталитические и физико-химические свойства серебряных катализаторов. Показано, что введение добавок циркония и алюминия в состав носителя приводит к увеличению селективности до 54 % при конверсии этиленгликоля 97 %. Установлено, что синтезированные катализаторы являются высокоактивными в реакции парциального окисления этанола в ацетальдегид. Селективность реакции по ацетальдегиду достигает 95 % при полной конверсии спирта. Предложен механизм формирования активных центров поверхности в реакциях селективного окисления спиртов в зависимости от химического состава носителя и условий приготовления.

[1] Блохина А.С., Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Водянкина О.В. // Журн. прикл. химии, 2010. Т.83. №10. С.1585-1590.

## Размерные эффекты в катализаторах синтеза Фишера-Тропша

Чернавский П.А.<sup>1</sup>, Панкина Г.В.<sup>1</sup>, Крылова А.Ю.<sup>2</sup>, Лунин В.В.<sup>1</sup>,  
Хаджиев С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ, химический факультет, Москва

<sup>2</sup>ИНХС РАН, Москва

Chern5@inbox.ru

Размер частиц активного металла (Co, Fe) в металлсодержащих катализаторах синтеза Фишера-Тропша часто играет определяющую роль в селективности и активности катализаторов. В докладе рассматривается влияние параметров распределения (средний размер и дисперсия) частиц металла по размерам на активность и селективность катализаторов. Показано, что селективность Co-содержащих катализаторов по  $C^{5+}$  обратно пропорциональна ширине распределения частиц Co по размерам при условии, что средний размер частиц превышает 6 нм.

Показано, что размер частиц Fe существенно влияет на динамику процесса гидрирования CO. Установлено, что кинетика карбидирования железа в процессе гидрирования также зависит от размера частиц. Показано, что кинетика карбидирования частиц железа в процессе взаимодействием с CO отличается от кинетики карбидирования в процессе гидрирования CO.

Рассмотрены методы, позволяющие исследовать распределение по размерам частиц в катализаторах Фишера-Тропша в процессе приготовления катализаторов в условиях *in situ*. Показано влияние различных факторов в процессе приготовления катализаторов на конечное распределение частиц металла по размерам [1]. Установлено, в частности, что уменьшение концентрации водорода в процессе восстановления оксидов металлов ведет к увеличению среднего размера частиц металла.

Литература:

[1] Чернавский П.А., *Кинетика и катализ*, 2005, 46, 5, 1-8



## Металлоциклический механизм аддитивной полимеризации норборнена с участием комплексов Ni(I) и Ni(III)

Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Бочарова В.В., Матвеев Д.А.

*Иркутский государственный университет, Иркутск  
saraev@admin.isu.ru*

Каталитическая система  $\text{Ni}(\text{COD})_2 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\text{B} : \text{Ni} = 5$ ) сформированная в толуоле проявляет высокую активность в аддитивной полимеризации норборнена [1]. По этому показателю данная система превосходит все описанные на сегодняшний день в литературе никелькомплексные катализаторы.

В данном сообщении представлены результаты исследования методами ЭПР, ИК и ЯМР механизма формирования каталитической системы  $\text{Ni}(\text{COD})_2 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и механизма реакции полимеризации норборнена на этой системе.

Показано, что под действием кислоты Льюиса происходит количественное окисление Ni(0) до Ni(I) и образование в системе моноядерного комплекса катионного типа  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]^+ \text{BF}_4^-$ , который трансформируется в металлоорганический комплекс Ni(I), содержащий связь Ni-C.

При введении в систему норборнена происходит быстрое окислительное присоединение мономера к Ni(I) с образованием низкоспинового металлоорганического комплекса Ni(III). Между скоростью полимеризации норборнена и текущей концентрацией Ni(III) наблюдается пропорциональная зависимость. Предложен металлоциклический механизм полимеризации норборнена с участием металлоорганических комплексов Ni(I) и Ni(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракт № П732 от 20 мая 2010 г.).

Литература:

[1] Kraïkivskii P.B., Saraev V.V., Bocharova V.V., et al., *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 634.

## Катализаторы на основе углеродных материалов для глубокого жидкофазного окисления с участием $O_2$ и $H_2O_2$ . Роль углерода

Таран О.П.<sup>1</sup>, Кузнецов В.Л.<sup>1</sup>, Подьячева О.Ю.<sup>1</sup>, Пармон В.Н.<sup>1</sup>, Descorme C.<sup>2</sup>, Besson M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon  
Villeurbanne, France  
oxanap@catalysis.ru*

В докладе будут обобщены результаты систематических исследований влияния структурно-текстурных характеристик и химии поверхности углеродных материалов (УМ) на их свойства как катализаторов и носителей для Ru и Fe-содержащих катализаторов глубокого окисления пероксидом водорода и кислородом органических экотоксикантов в водных растворах.

В качестве катализаторов и носителей в работе использованы углеродные материалы, существенно различающиеся по своей морфологии, электронному строению и химии поверхности (каталитический волокнистый углерод (в том числе азотсодержащий), наноалмазы, луковичный углерод, мезопористый графитоподобный материал Сибунит, окисленные образцы Сибунита). Катализаторы изучали комплексом физико-химических методов: адсорбция  $N_2$ , ПЭМВР, РФА, РФЭС, ИК-спектроскопия, титрование основаниями различной силы, определение рН точки нулевого заряда и рН суспензии, и тестировали в окислении отличающихся по свойствам (устойчивость, способность адсорбироваться) модельных органических субстратов (муравьиная кислота, этанол, фенол). Механизмы влияния УМ на протекание исследуемых процессов будут обсуждаться в докладе.

Исследования проводились при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.", Интеграционного проекта СО РАН №31 и гранта РФФИ (№09-03-93114).

## Комплексный циркониевый катализ в реакциях алюминийорганических соединений с олефинами: механизм и строение каталитически активных центров

Парфенова Л.В., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа  
lmk@anrb.ru*

В докладе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований механизма действия комплексных Zr катализаторов ( $L_2ZrCl_2$ ) в реакциях гидро-, карбо- и циклоалюминирования олефинов [1-5]. Изучено влияние природы алюминийорганического соединения (АОС),  $\pi$ -лигандного окружения Zr, условий реакции на хемо- и стереоселективность процесса. Методом динамической ЯМР спектроскопии установлена структура ключевых интермедиатов, ответственных за осуществление реакций гидро-, карбо-, и циклоалюминирования олефинов. В результате квантово-химического моделирования промежуточных стадий реакций определены геометрические и энергетические параметры интермедиатов и переходных состояний.

Полученные результаты позволили впервые разработать обобщенный механизм реакций АОС с олефинами, катализируемых  $\pi$ - комплексами Zr.

### Литература:

- [1] Халилов, Л.М.; Парфенова, Л.В.; Русаков, С.В.; Ибрагимов, А.Г.; Джемилев, У.М. *Изв. АН, Сер. хим.* **2000**, 12, 2086.
- [2] Парфенова, Л.В.; Печаткина, С.В.; Халилов, Л.М.; Джемилев, У.М. *Изв.АН, Сер. хим.* **2005**, 2, 311-322.
- [3] Parfenova, L.V.; Gabdrakhmanov, V.Z.; Khalilov, L.M.; Dzhemilev, U.M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3725.
- [4] Pankratyev, E.Yu.; Tyumkina, T.V.; Parfenova, L.V.; Khalilov, L.M.; Khursan, S.L.; Dzhemilev U.M. *Organometallics*, **2009**, 28, 968.
- [5] Parfenova, L.V.; Berestova, T.V.; Tyumkina, T.V.; Kovyazin, P.V.; Khalilov, L.M.; Whitby, R.J.; Dzhemilev, U.M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, 21, 299.

## Строение и активность фотокатализаторов на основе $\text{TiO}_2$ , допированного железом

Кокорин А.И.<sup>1</sup>, Кулак А.И.<sup>2</sup>, Amal R.<sup>3</sup>, Teoh W.Y.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии НАНБ, Минск

<sup>3</sup>School of chemical sciences and engineering, UNSW, Sydney, Australia  
kokorin@chph.ras.ru

Допированные железом наночастицы  $\text{TiO}_2$ , полученные методом “flame spray” пиролиза, с содержанием железа в диапазоне  $0,005 < \text{Fe}/\text{Ti} < 0,3$ , были исследованы методами ЭПР, XRD и Фурье-ИК спектроскопии, что позволило выяснить структурную организацию Fe- $\text{TiO}_2$  наночастиц. Было обнаружено наличие нескольких типов парамагнитных центров Fe(III) в образцах: изолированные высоко-спиновые ионы Fe(III) ( $S = 5/2$ ) в ромбическом поле лигандов при  $0,005 < \text{Fe}/\text{Ti} < 0,05$ , и ферромагнитные кластеры Fe(III) при  $\text{Fe}/\text{Ti} \geq 0,1$ . Все образцы Fe- $\text{TiO}_2$  проявили весьма высокую активность в реакции фотокаталитического окисления щавелевой кислоты при освещении видимым светом ( $\lambda > 400$  нм) при  $25^\circ\text{C}$ . Обнаруженные корреляции между фотокаталитической активностью, данными ЭПР и удельной поверхностью  $[S]$  частиц позволили предположить, что изолированные ионы Fe(III) ответственны за фотоминерализацию щавелевой кислоты, тогда как ферромагнитные агрегаты Fe(III) не активны и снижают общую эффективность фотокатализатора.

Литература:

[1] Teoh W.Y., Amal R., Maedler L., Pratsinis S. *Catal. Today* **2007**, *120*, 203.

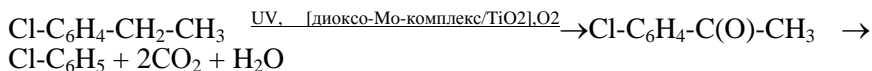
[2] Amal R., Kokorin A.I., Teoh W.Y., Kulak A.I. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, in press.

## Фотокаталитическое разложение 1-хлор-4-этилбензола

Бахчаджян Р.А.<sup>1</sup>, Царукян С.В.<sup>1</sup>, Манучарова Л.А.<sup>1</sup>,  
Тавадян Л.А.<sup>1</sup>, Барро Ж.<sup>2</sup>, Мартинез Ф.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической физики НАН РА, Ереван, Армения*  
<sup>2</sup>*Laboratoire de catalyse en chimie organique, CNRS, UMR 6503,  
Пуатье, Франция*  
*loriëttam@yandex.ru*

Исследована реакция фотоокислительной деструкции 1-хлор-4-этилбензола в растворе ацетонитрила при УФ-облучении ( $\lambda=253,7\text{нм}$ ),  $T=298\text{К}$  в присутствии диоксо-Мо(VI)-дихлор-[4,4'-дикарбоксилато-2,2'-бипиридин] комплекса, закрепленного ковалентными связями с поверхностью  $\text{TiO}_2$ . Анализ продуктов реакции и полученные кинетические данные позволяют представить суммарный каталитический процесс в виде:



Работа выполнена в рамках программы Франко-Армянского научного сотрудничества между CNRS и ГК по науке РА.

## Нелинейные базовые модели макрокинетики

Быков В.И., Цыбенова С.Б.

*Российский государственный химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева, Москва  
vibykov@mail.ru*

Для распределенных систем типа “реакция+диффузия” определены условия появления диффузионной неустойчивости и диссипативных структур на поверхности катализатора в зависимости от геометрии химически активных поверхностей (пластина, сфера, цилиндр, тор). Локальная кривизна поверхности, на которой осуществляются процессы массопереноса и химические реакции, существенно влияет на критические условия в кинетической области.

Выделены особенности активной поверхности и объема твердого тела. Найдены осциллирующие режимы проточного реактора неполного перемешивания, в котором протекают гомогенно-гетерогенные реакции. Показана синхронизирующая роль процессов переноса (диффузии и теплопроводности).

Для углеводородных топлив в условиях, приближенных к условиям стандартной методики, построена модель теплопереноса с фазовыми превращениями, химической деструкцией и закоксовыванием стенок каналов течения топлива в системе охлаждения ЖРД. По результатам расчетов могут быть получены оценки безаварийной работы каналов подачи топлива в летательных аппаратах.

### Литература:

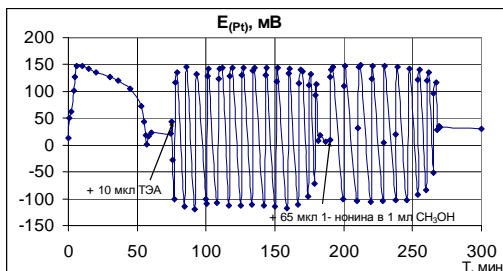
- [1] Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: КомКнига. 2007, 326 с.
- [2] Быков В.И., Цыбенова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КомКнига. 2011, 400 с.
- [3] Быков В.И., Киселев Н.В., Цыбенова С.Б. ДАН. 2008, т. 421, №2, с.195–198.
- [4] Быков В.И., Цыбенова С.Б. ДАН. 2009, т. 429, №3, с.221–224.
- [5] Быков В.И., Цыбенова С.Б. ДАН. 2010, т. 431, №4, с.497–499.

## Новые гомогенные колебательные реакции: процесс карбонилирования алкинов $C_9-C_{12}$ .

Городский С.Н.

Московская государственная академия тонкой химической  
технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва  
Gorodsky@yandex.ru

В течение ряда лет в МИТХТ проводились исследования колебательных режимов в реакциях окислительного карбонилирования различных органических субстратов в условиях гомогенного металлокомплексного катализа в спиртовых растворах солей палладия. Были обнаружены режимы развитых колебаний в реакциях с участием фенил- и метилацетилена, диметилэтинилкарбинола, пропаргилового спирта в системах  $PdI_2-KI-CO-O_2-CH_3OH$ ;  $PdBr_2-LiBr-CO-O_2-CH_3OH$ ;  $PdBr_2-LiBr-CO-O_2-(CH_3)_2CO-H_2O$ [1-3]. Недавно были обнаружены интересные режимы колебаний в реакциях карбонилирования 1-нонина, 1-децина и 1-додецина в системе  $PdI_2-KI-CO-O_2-CH_3OH$ , имеющие ряд особенностей в зависимости от природы субстрата.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-03-33151 и № 09-03-01072).

### Литература:

- [1] С. Н. Городский, А. Н. Захаров, А. В. Кулик, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин, *Кинетика и катализ*, **2001**, 42, 2, 285-293.
- [2] С. Н. Городский, Е. Н. Калёнова, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин, *Известия АН, сер. хим.*, **2003**, 7, 1452-1461.
- [3] Gorodsky S. N., Bruk, L.G., Istomina, A.E., Kurdiukov, A.V., Temkin, O.N., *Topics in Catalysis*, **2009**, 52, 6-7, 557-562.

## **Новые кинетические подходы к решению проблем различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа**

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В.

*Иркутский государственный университет, Иркутск  
aschmidt@chem.isu.ru*

В настоящее время разными авторами обосновываются взаимоисключающие гипотезы о гомогенном, гетерогенном и наноразмерном механизмах катализа реакций сочетания арилгалогенидов (а также ароматических ангидридов, галогенангидридов, сложных эфиров) с различными нуклеофилами (алкенами, алкинами, борорганическими и металлоорганическими соединениями) в присутствии гомогенных и гетерогенных палладиевых катализаторов, в том числе и каталитических систем на основе наноразмерного палладия. В докладе обсуждается ряд новых кинетических подходов к различению гомогенного и гетерогенного механизмов катализа. В частности рассматриваются результаты применения к ряду реакций сочетания методики, основанной на комбинации метода конкурирующих реакций и методов, используемых в теории динамических систем (анализ фазовых траекторий конкурирующих реакций). Данный метод позволяет оценивать изменения дифференциальной селективности каталитической системы при варьировании параметров процесса, определяющих распределение катализатора между его гомогенными и гетерогенными формами. Показано, что относительные вклады гомогенного и гетерогенного катализа значительно отличаются в реакциях арилгалогенидов с различными нуклеофилами.

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.» (ГК № П1344).*



## Сопряженные и совмещенные каталитические процессы в химии и химической технологии

Брук Л.Г., Темкин О.Н.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Пр. Вернадского, 86, 119571, Москва*  
*lgbruk@mail.ru*

Обсуждается классификация типов кинетического сопряжения стадий и маршрутов в механизмах сложных реакций и роль сопряжения последовательных стадий в появлении термодинамического сопряжения, а также сходство и различия сопряженных и совмещенных процессов [1,2].

Активно разрабатываемые в последнее десятилетие методы проведения многокомпонентных органических реакций (one-pot reactions) [2-4] – «каскадные» и «домино» реакции, «тандемный катализ» - в большинстве случаев являются совмещенными процессами (могут быть разделены), но иногда в них действуют неустойчивые интермедиаты каталитических реакций, что характерно для сопряженных процессов с участием полифункциональных каталитических систем [2]. Обсуждается возможность применения принципов сопряжения и совмещения при создании новых каталитических систем и процессов [1,2].

### Литература:

- [1] Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н., Росс. хим. журнал, 2006, т. 50, №11, с.103-114.
- [2] Темкин О.Н., Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты, М.: Академкнига, 2008, 918 с.
- [3] Tietze L.F., Brasche G., Gerick K.M., Domino Reactions in Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [4] Shindoh N., Takemoto Y., Takasu K., Chem. Eur. J., 2009, v.15, p.12168-12179

## **Системы, содержащие наночастицы переходных металлов как катализаторы гидрогенизации оксидов углерода**

Шешко Т.Ф., Серов Ю.М.

*Российский университет дружбы народов, Москва  
sheshko@bk.ru*

Объектами исследования каталитических свойств в отношении гидрогенизации оксидов углерода являлись моно- и биметаллические системы, содержащие наночастицы Fe, Ni, Co и Mn и матрицированные в  $Al_2O_3$  непосредственно в процессе их образования плазмохимическим методом. Методом РФА было установлено наличие в образцах катализаторов металлических фаз, небольших количеств оксидов металлов и твердых растворов состава  $FeMn_3$ ,  $FeMn_4$ , а также следы  $CoFe_2O_4$ . Размер частиц металлической фазы по данным просвечивающей электронной микроскопии в среднем составил – 20-40 нм.

Реакцию гидрогенизации оксидов углерода изучали в проточной каталитической установке при атмосферном давлении. Анализ продуктов осуществлялся хроматографически. Основными продуктами гидрогенизации являлись метан, этан и этилен. Для монометаллических катализаторов в ряду Mn-Co-Fe-Ni наблюдался рост удельной каталитической активности (УКА), а для всех биметаллических систем - синергетический эффект. Наибольшей селективностью по олефинам обладал Fe-Mn/ $Al_2O_3$ , которая в 4-4,5 раза превосходила данные, полученные на Fe-Co/ $Al_2O_3$  и Fe-Ni/ $Al_2O_3$ . Установлено, что соотношение насыщенных и ненасыщенных углеводородов в продуктах гидрогенизации и синергетический эффект определяются в основном количеством атомарного водорода, способного мигрировать от одних активных центров к другим, а так же составом этих центров. Различия в каталитической активности и селективности биметаллических образцов объяснены различной скоростью спилловера слабосвязанного водорода ( $H_1$ ), а также скоростью джамповер-эффекта CНх радикалов с одних центров на другие, где происходит их дальнейшая гидрогенизация.

**Плазменно-электролитическое оксидирование,  
как метод формирования на металлах оксидных  
носителей и катализаторов**

Руднев В.С.<sup>1</sup>, Лукиянчук И.В.<sup>1</sup>, Васильева М.С.<sup>2</sup>, Медков М.А.<sup>1</sup>,  
Стеблевская Н.И.<sup>1</sup>, Лебухова Н.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Учреждение Российской академии наук Институт химии ДВО  
РАН, Владивосток*

<sup>2</sup>*Дальневосточный федеральный государственный университет,  
Владивосток*

<sup>3</sup>*Учреждение Российской академии наук Институт  
материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск  
rudnevvs@ich.dvo.ru*

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – формирование на металлах и сплавах оксидных систем действием электрических разрядов. Метод позволяет формировать оксидные слои сложного состава, в том числе каталитически активные или оксидные носители при изготовлении катализаторов. В докладе будут представлены история развития исследований в этом направлении. Результаты наших исследований по получению и исследованию композиций-носителей ЭОу+MeOx/Me, где Me - Al, Ti, Э - Si, W, Zr, Ce или каталитически активных в окислении CO композиций с дополнительно введенными Ni, Cu, Fe, Mn, Co, Pt. Результаты наших исследований по совмещению методов ПЭО и экстракционно-пиролитического для получения каталитически активных систем определенного состава для окисления CO, дожига смолы, биогазов. Будут приведены данные по наноархитектуре некоторых полученных каталитически активных оксидных систем.

## Катализаторы на основе наночастиц платины, полученных в обратномцеллярных растворах

Сергеев М.О.<sup>1</sup>, Антонов А.Ю.<sup>1</sup>, Нуртдинова К.Ф.<sup>1</sup>, Ревина А.А.<sup>2</sup>,  
Боева О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, Москва*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, Москва  
Mihail-Ol-Sergeev@yandex.ru*

В каталитических процессах, связанных с активацией молекулярного водорода, наиболее активными катализаторами являются катализаторы на основе металлов платиновой группы. Каталитические свойства композитных систем на основе наночастиц платины изучены в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода.

В работе получена зависимость удельной каталитической активности от размеров наночастиц платины и от способа получения композитных систем.

Наночастицы платины синтезированы методом радиационно-химического восстановления ионов соли в обратномцеллярных растворах[1], представляющих собой трёхкомпонентную систему: водный раствор соли/АОТ/изооктан. Синтез проводился под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$ . На основе полученных наночастиц приготовлены композитные системы:  $\text{Pt}^{\text{RadCh}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В работе показано, что наночастицы платины обладают высокой каталитической активностью в реакциях изотопного обмена водорода. Определены размеры наночастиц платины и найдена зависимость изменения диаметра наночастиц от значений коэффициента солубилизации.

Литература:

[1] Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ 2322327

## Важная роль Н-связей в механизмах каталитического окисления. Формирование наноструктур на основе комплексов никеля

Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Бинюков В.И., Миль Е.М.,  
Заиков Г.Е.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*  
*matienko@sky.chph.ras.ru*

В наших работах было установлено, что гетеролигандные комплексы  $M_x(acac)_y(L^1_{ox})_z(L^2)_n(H_2O)_m$  («А») ( $M=Ni(II), Fe(II), L^1_{ox}=MeCOO^-, L^2=МП$  (N-метилпирролидон-2), ГМФА, MSt, краун-эфиры, четвертичные соли аммония) являются реальными катализаторами окисления алкиларенов, этилбензола и кумола, в ROOH. Комплексы («А») формируются в ходе окисления в присутствии каталитических систем  $\{M(acac)_2 + L^2\}$ , и представляют собой промежуточную форму превращения первичных комплексов  $(M(II)(acac)_2)_x(L^2)_y$ . В качестве одной из причин их устойчивости в условиях окисления может быть образование межмолекулярных Н-связей. В пользу того, что комплексы  $Ni_2(OAc)_3(acac)МП \cdot 2H_2O$  ( $M=Ni(II), L^2=N$ -метилпирролидон-2 (МП)) способны к образованию макроструктур за счет межмолекулярных Н-связей свидетельствуют полученные нами в 2010 году с помощью метода АСМ наноструктуры на основе комплексов «А» на специально подготовленной поверхности кремния.

## Биомиметический катализ: реакции высокоселективного монооксигенирования субстратов пероксидом водорода

Нагиев Т.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химических проблем имени акад. М.Ф. Нагиева, Национальная Академия Наук Азербайджана, пр. Г. Джавида 29, Баку, 370143, Азербайджан*

<sup>2</sup>*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан  
tnagiev@azeurotel.com; tnagiev@azeriland.com*

Занимающую промежуточное положение между ферментативным и химическим катализом область, связанную с моделированием биохимических процессов по их основным характеристикам, предложено называть имитационным катализом. Отмечено, что ключевым аспектом имитационного катализа является нетождественность процессов функционирования ферментов и биоимитаторов, которая делает имитационную модель принципиально отличной от полной в традиционном понимании.

На основе анализа сходств и различий ферментативного и химического катализа обсуждены общие аспекты имитационного катализа. Рассмотрены идеализированная модель биомиметического катализатора и исключительная роль мембраны в его структурной организации. Показаны важнейшие достижения в этой области катализа, в частности новые подходы к синтезу и исследованию биоимитаторов каталазных, пероксидазных и монооксигеназных реакций [1,2].

Литература:

[1] Т.М.Нагиев. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: Элм. **2001**. 403 с.

[2] Nagiev T.M. Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide. Elsevier. Amsterdam. **2007**. 325 p.

## Распад протопектина растительных клеток под действием кислотных катализаторов

Халиков Д.Х., Мухидинов З.К., Горшкова Р.М.

*Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, ул. Айни, 299/2, 734063, Душанбе, Таджикистан  
dkhalikov@rambler.ru*

Проведено исследование по кислотному гидролизу протопектина (ПП) растительных материалов, на основании представления о распаде сетчатого полимера, как совокупности параллельных и последовательных химических реакций, происходящих в гетерогенной системе. Идентифицированы продукты распада ПП, полученные традиционными методами, а также при повышенном давлении в автоклаве, при статическом и динамическом режимах гидролиза. Изучены основные параметры макромолекул пектиновых веществ (ПВ) – содержание звеньев галактуроновой кислоты (ГК) и нейтральных сахаров (НС), степени этерификации (СЭ) звеньев ГК и молекулярной массы целевого продукта. В докладе рассмотрены также, влияние  $pH$ , ионная сила, предварительная обработка исходного растительного сырья кислотами и солями и других факторов, регулирующих выход и структуру конечного продукта.

На примере гидролиза корзинки подсолнечника изучен механизм распада ПП, при разделении раствора гидролизата на три фракции центрифугированием – «микродель» (МГ), осаждение спиртом – ПВ и высушиванием оставшегося маточного раствора – "олигосахариды" (ОС). По максимуму выхода МГ ( $w_{max}$  (мг)), времени ( $t_{max}$ ) и содержания ПП («а»), используя системы уравнения последовательной реакции первого порядка, рассчитаны величина « $r$ » ( $r = k_2 / k_1$ ), численные значения  $k_1$  и  $k_2$  для распада связей с остатками ГК и НС в ПП ( $k_1$ ) и МГ ( $k_2$ ). Эти результаты использованы при оптимизации выхода ПВ, содержание ГК и их СЭ. Показано, также, что наряду с кислотой, в ускорение реакции гидролиза ПП определенный вклад могут внести и анионы низкомолекулярной соли.

**Кинетика восстановления – реокисления  
марганецсодержащих систем, допированных  
соединениями щелочных металлов,  
в окислительной димеризации метана**

Галанов С.И., Сидорова О.И.

*Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск  
galanov@xf.tsu.ru*

В случае реализации процесса окислительной димеризации метана (ОДМ) в периодическом режиме стадии восстановления – реокисления катализатора разделены по времени, и в реакции окисления углеводородов участвует, помимо поверхностного кислорода, кислород кристаллической решетки катализатора (объемный), диффундирующий во время проведения реакции к поверхности катализатора. Эффективная энергия активации окисления метана зависит от содержания промотора, так для образцов с содержанием  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 5.0, 7.5 и 10.0 %  $E_{\text{акт}}$  составляет 160, 220 и 230 кДж/моль, соответственно, и кинетическое уравнение реакции ОДМ:  $W(\text{CH}_4) = k \cdot C_{\text{СН}_4} \cdot \text{Os}^{0.4}$ . Рассчитанные по [1] эффективные коэффициенты диффузии кислорода для всех систем составляют  $1.2 \cdot 10^{-3} - 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Увеличение содержания промотора в катализаторе способствует росту  $E_{\text{акт}}$  диффузии кислорода с 134 до 215 кДж/моль. Полученные из ТПО  $E_{\text{акт}}$  реокисления контактов изменяются незначительно от количества внесенного промотора и составляют 75 кДж/моль. Для реакции ОДМ в периодическом режиме роль промотора заключается в изменении окислительных свойств катализаторов и подвижности кислорода кристаллической решетки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы.*

Литература:

[1] Ovsitser O.Yu., Sokolovskii V.D.// Catalysis Letters, 1993, Vol.17, P. 239-244.



## **Гетерогенно- каталитические редокс реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла**

Ананьев А.В., Шилов В.П., Ершов Б.Г.

*Институт физической химии и электрохимии РАН  
им. А.Н. Фрумкина, Москва  
ananyev@ipc.rssi.ru*

Интерес к гетерогенно-каталитическим реакциям в водных средах обусловлен возможностью их применения в технологиях ядерного топливного цикла для разложения ряда примесей, препятствующих успешной переработке жидких радиоактивных отходов, а также для стабилизации ионов актинидов в заданных степенях окисления. Несмотря на перспективность, гетерогенный катализ не занял пока достойного места в радиохимических технологиях. Причиной этого является отсутствие научной базы, позволяющей прогнозировать протекание каталитических редокс процессов и поведение катализаторов в реакционных системах при долговременном использовании. Поэтому, наряду с прикладными исследованиями в последнее время всё большее внимание уделяется поиску и исследованию фундаментальных закономерностей каталитических процессов в водных средах.

В докладе изложены результаты исследования механизмов каталитических реакций в водных нитратных средах на примере каталитического разложения ряда органических и азотсодержащих неорганических соединений – компонентов жидких радиоактивных отходов и окислительно-восстановительных реакций ионов урана, нептуния и плутония. Проанализированы также результаты сравнительного изучения поведения катализаторов на основе металлов платиновой группы в азотнокислых растворах, и продемонстрировано влияние характеристик их поверхности на активность и устойчивость. Рассмотрена роль платиноидов в иницировании окислительно-восстановительных процессов в азотнокислых растворах.

## **Роль парамагнитных комплексов Ni(I) и Ni(III) в каталитических превращениях непредельных углеводородов**

Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Бочарова В.В., Матвеев Д.А.

*Иркутский государственный университет, Иркутск  
saraev@admin.isu.ru*

Анализ литературных данных последних лет показывает, что в работах, посвященных каталитическим превращениям непредельных углеводородов на никелькомплексных катализаторах все больше внимания уделяется парамагнитным комплексам Ni(I) и Ni(III) [1]. В данном сообщении обобщены результаты исследования физическими методами (ЭПР, ИК, ЯМР и РСА) строения, свойств и роли комплексов Ni(I) и Ni(III) в ключевых стадиях каталитических циклов превращения олефинов и ацетиленов.

Рассмотрен механизм формирования комплексов никеля(I) при активации фосфиновых и олефиновых комплексов никеля(0) кислотами Льюиса и Бренстеда. Представлены результаты сопоставительного исследования стабильности гидридных комплексов никеля(II) и комплексов никеля(I) с идентичными лигандами. Рассмотрен механизм самопроизвольного генерирования комплексов никеля(I) из гидридных комплексов никеля(II) в апротонных системах и в присутствии протонодоноров. Приведена качественная оценка относительной химической активности комплексов Ni(II), Ni(I) и Ni(0) в сопоставимых условиях. Рассмотрены механизмы активации олефиновых и ацетиленовых углеводородов в координационной сфере Ni(I). Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракт № 14.740.11.0619 от 05 октября 2010 г.).

Литература:

[1] В. М. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, et al., Chem. Rev. Doi: 10.1021/cr100259t

**Влияние природы поверхности и текстуры  
углеродных и оксидных носителей на  
формирование нанесенных частиц металлов,  
активных в восстановительных превращениях  
хлорбензолов и фенилацетилена**

Голубина Е.В., Локтева Е.С., Туракулова А.О., Ерохин А.В.,  
Перистый А.А., Лунин В.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1, стр.3, Москва  
golubina@kge.msu.ru*

В настоящее время для большого количества каталитических реакций известна необходимая структура активного центра, однако актуальной остается проблема его создания. Так, для Pd катализаторов гидрохлорирования активный центр должен содержать одновременно Pd(0) и Pd( $\delta$ +) [1]. При гидрировании фенилацетилена необходимо регулировать адсорбционные свойства катализатора в отношении стирола.

В настоящей работе исследовано несколько подходов к синтезу высокоэффективных Pd и Ni содержащих катализаторов для процессов восстановительных превращений хлорбензола и фенилацетилена: (1) формирование активного центра за счет химического взаимодействия нанесенного металла с углеродным (ультрадисперсный алмаз) или оксидными носителями; (2) модификация активного центра вторым металлом. Рассмотренные подходы основаны на химическом, либо электронном взаимодействии наночастиц металлов с носителем и направлены на повышение эффективности катализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (гос.контракт №02.740.11.0026), гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-158.2010.3) и РФФИ (10-03-00372-а, 11-03-00820-а).

Литература:

[1] L.M. Gomez-Sainero, X.L.Seoane, J.L.G.Fierro, A. Arcoya, J. Catal. 209 (2002) 279.

## **Влияние структурных и размерных характеристик оксидных медь-церий-циркониевых систем на их каталитические свойства в процессах окисления СО и водорода**

Космамбетова Г.Р.<sup>1</sup>, Мороз Э.М.<sup>2</sup>, Гуральский А.В.<sup>1</sup>, Стрижак П.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАНУ,  
Киев, Украина*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
kosmambetova@yahoo.co.uk*

Систематическое исследование влияния структурных и размерных характеристик оксидных медь-церий-циркониевых систем на их каталитические свойства в процессах окисления СО и водорода, в том числе избирательного окисления СО в обогащенных водородом газовых смесях, позволило установить, что:

- размер частичек нанесенных компонентов, оксидов меди и церия не зависит от размера частичек и удельной поверхности исходного носителя, а определяется методом приготовления катализатора;
- активность оксидных медь-церий-циркониевых катализаторов в процессе окисления СО, в том числе в обогащенных водородом смесях, определяется, главным образом, наличием дефектов в структуре диоксида церия, а не размером его частиц;
- активной фазой медь-церий-циркониевого катализатора является фаза взаимодействия мелкодисперсного оксида меди с диоксидами церия и циркония, количество которой возрастает при снижении величины удельной поверхности носителя – диоксида циркония.

Практическим результатом работы является разработка оксидного медно-цериевого катализатора для процессов очистки обогащенных водородом газовых смесей от примесей СО, нанесенного на диоксид циркония, характеризующегося моноклинной модификацией и низкой удельной поверхностью [1].

[1]. Мороз Э. М., Пахарукова В. П., Снытников П. В., Стрижак П. Е., Космамбетова Г. Р., Гуральский А. В., Гриценко В. И. Патент России № 2377054, с приоритетом от 24.07.2008

**Влияние состава и структуры соединения-предшественника на каталитические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов в реакциях синтеза Фишера-Тропша**

Сименцова И.И., Хасин А.А., Филоненко Г.А., Чермашенцева Г.К., Булавченко О.А., Черепанова С.В., Юрьева Т.М.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
sii@catalysis.ru*

Методом термографии с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов определен анионный состав предшественников кобальт-алюминиевого катализатора, отличающегося высокой активностью в отношении реакций синтеза Фишера-Тропша. Предшественники синтезированы осаждением катионов кобальта из азотнокислого раствора на  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом гомогенного нанесения осаждением при разложении мочевины (deposition by precipitation with urea) и представляют собой слоистые гидроксосоединения кобальта и алюминия, содержащие нитратные, карбонатные и гидроксильные группы. Исследовано влияние концентраций соли кобальта и мочевины, степени гидролиза мочевины, структуры и размера частиц носителя на соотношение анионов в Co-Al гидроксосоединении. Показано, что существует корреляция между соотношением анионов  $\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  в соединении-предшественнике и каталитическими свойствами катализатора в реакциях синтеза Фишера-Тропша.

## Влияние поверхностно-активных веществ на текстуру оксида алюминия

Корнеева Е.В., Иванова А.С.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
kulko@catalysis.ru*

Оксид алюминия используется в качестве катализаторов, носителей, адсорбентов и многих других функциональных материалов. При этом в зависимости от назначения к нему предъявляются конкретные требования по фазовому составу, текстуре и морфологии. Текстурированные характеристики оксида алюминия можно регулировать как изменением условий синтеза, так и добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) на стадии осаждения исходного гидроксида алюминия [1, 2].

**Цель работы** – исследование влияния природы и содержания ПАВ на текстурные характеристики оксида алюминия.

Оксид алюминия получали термической обработкой гидроксида алюминия, синтез которого проводили осаждением из раствора нитрата алюминия водным раствором гидрокарбоната аммония в присутствии ПАВ при определенных pH и температуре.

Показано, что синтез с использованием цетилтриметиламмоний бромида способствует повышению величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ )  $Al_2O_3$  ( $550^\circ C$ ) до 370–450 м<sup>2</sup>/г, при этом не оказывая влияния на средний диаметр пор. Использование в качестве ПАВ поливинилового спирта позволяет получать  $Al_2O_3$  ( $550^\circ C$ ) с  $S_{уд} = 480–640$  м<sup>2</sup>/г, объемом пор до 2 см<sup>3</sup>/г и средним диаметром пор до 20 нм.

Исследование термостабильности образцов  $Al_2O_3$  в диапазоне температур 550–1100<sup>o</sup>C показало закономерное сокращение  $S_{уд}$ . Однако при 1100<sup>o</sup>C  $S_{уд}$  остается достаточно большой (до 130 м<sup>2</sup>/г, при этом объем пор  $-V_{пор}$  достигает 1,2 см<sup>3</sup>/г), что существенно выше по сравнению с  $Al_2O_3$ , синтезированным в отсутствие ПАВ при прочих равных условиях ( $S_{уд}$  - 60 м<sup>2</sup>/г и  $V_{пор}$  - 0,4 см<sup>3</sup>/г).

Литература:

- [1] Aguado, J.; Escola, J.M.; Castro, M.C. *Micropor. Mesopor. Materials* **2010**, 128, 48.
- [2] Cedric Lesaint; Goril Kleppa; David Arla; Wilhelm R. Glomm; Gisle Oye. *Micropor. Mesopor. Materials* **2009**, 119, 245.

## **Высокоэффективные адсорбенты-осушители на основе оксида алюминия**

Данилевич В.В., Исупова Л.А., Глазырин С.А., Носков А.С.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
dvv@catalysis.ru*

Процессы сорбции применяют в современной газовой, нефтеперерабатывающей и химической промышленности с целью повышения качества продукции, глубокой осушки и очистки технологических газов, транспортировки природного газа и д.р.

Обычно для процессов селективной адсорбции воды в потоках газа или жидкости используют твердотельные сорбенты – цеолиты, силикагели и активные оксиды алюминия. На фоне непрерывного роста потребности нефтехимической отрасли в цеолитах и силикагелях для проведения процессов осушки, адсорбенты на основе активного оксида, на наш взгляд, незаслуженно отошли на второй план. Одна из причин этого заключается в том, что отечественной промышленностью алюмооксидные адсорбенты до сих пор выпускаются по устаревшим технологиям с низкой статической и динамической сорбционной емкостью.

В результате выполнения комплекса научно-исследовательских работ и изучения влияния различных стадий синтеза осушителей на его свойства разработан высокоэффективный алюмооксидный адсорбент со статической емкостью по парам воды более 21 г H<sub>2</sub>O/100 г осушителя и динамической емкостью порядка 10 г H<sub>2</sub>O/100 г (при просоковой концентрации паров воды, отвечающей точке росы не выше -40°C).

Литература:

- [1] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – Москва: Химия, 1984, 592 с.
- [2] Dabrowski A. Adsorption on new and Modified Inorganic Sorbents. – Amsterdam: Elsevier, 1996, p. 629.

## **Новый подход к синтезу микросферического алюмооксидного носителя для катализаторов кипящего слоя**

Егорова С.Р., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань  
Segorova@rambler.ru*

Микросферические алюмооксидные носители – важнейшие компоненты катализаторов кипящего слоя. Наиболее крупнотоннажными в России являются микросферические алюмохромовые катализаторы, которые производятся в количестве ~12000 т/год и используются для дегидрирования изобутана в изобутилен, изопентана в изоамилены. Необходимость повышения экологичности и производительности процессов дегидрирования, а также жесткие условия эксплуатации катализаторов диктуют особые требования к их механической прочности, аэродинамическим характеристикам, термической стабильности, кислотным свойствам поверхности, которые во многом определяются свойствами используемых алюмооксидных носителей, при синтезе которых в качестве исходного компонента чаще всего используют гиббсит. Для сохранения целостности и повышения прочности микрогранул предложено проведение обработки гиббсита в две стадии. На первой при атмосферном давлении осуществляется термическая обработка гиббсита и его дегидратация до бемита и  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на следующей – гидротермальная обработка полученного продукта при избыточном давлении в среде насыщенного водяного пара. Получаемый носитель представляет собой бемит. Способ позволяет направленно регулировать топологию гранул, текстурные характеристики, прочность контактов между кристаллитами. В работе рассматриваются кинетические аспекты кристаллизации бемита в объеме гранулы и характеристики синтезируемого на его основе катализатора дегидрирования изобутана. Катализатор обеспечивает в промышленных условиях при 560-570 °С и нагрузке по сырью 39 т/ч выход изобутилена 33,5 мас. %, выход  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  углеводородов не более 4,3 мас. %.



## Expedient Catalyst Supports for Sophisticated Catalyst Design

Malyschew A.

SASOL Germany GmbH, Anckelmannsplz. 1 D-20537 Hamburg,  
Germany

*alexander.malyschew@de.sasol.com*

The selection of surface acidic properties is an important challenge in catalyst design and construction. We have succeeded to determine the concentration of Lewis and Brønsted centres on different phases of our support materials (aluminas and silica-aluminas). The extreme dependence on the Si-content in silica-aluminas indicates qualitative changes in surface chemistry and morphology with increasing Si-content (Fig. 1). Furthermore, porosity and thermal stability are important properties of catalyst supports. We are able to adjust and characterize these features (Fig. 2).

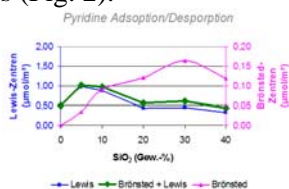


Figure 1: Acidity Measurements on SIRALOX

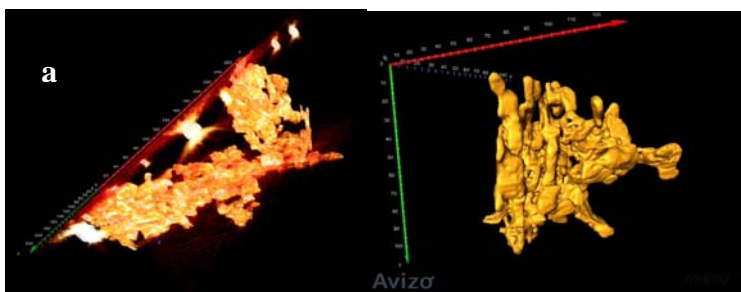


Figure 2: 3D TEM images of a) TM alumina and b) TH alumina.

It becomes obvious that with the industrially available advanced sol-gel process specific requirements of the catalyst carrier can be adjusted.

## Влияние природы активатора на каталитические свойства металлоценовых катализаторов в полимеризации олефинов

Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Новокшенова Л.А.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
tatiana567@mail.ru*

Для выяснения влияния природы активатора на каталитические свойства металлоценовых систем в полимеризации олефинов исследованы полимеризация этилена, пропилена и сополимеризация этилен(Э)/гексен-1 (Г) в присутствии катализаторов на основе соединений Zr и Hf, активированных метил- и *изо*-бутил-алюмоксанами, синтезированными на поверхности монтмориллонита ММТ-Н<sub>2</sub>О/AlMe<sub>3</sub>(Al*i*-Bu<sub>3</sub>), и коммерческим олигомерным метилалюмоксаном (MAO). Использованы Мт-цены различного типа: Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>-Zr(Hf)Cl<sub>2</sub>, *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-Ind)<sub>2</sub>Zr(Hf)Cl<sub>2</sub>, *rac*-[1-(9-η<sup>5</sup>-Flu)-2-(5,6-cyclopenta-2-Me-1-η<sup>5</sup>-Ind)Et]Zr(Hf)Cl<sub>2</sub>. В изученных процессах ММТ-Н<sub>2</sub>О/AlMe<sub>3</sub> как и MAO являются эффективными активаторами Zr-ценов, в ряде случаев ММТ-Н<sub>2</sub>О/Al*i*-Bu<sub>3</sub> превосходит их по эффективности. MAO и ММТ-Н<sub>2</sub>О/AlMe<sub>3</sub> слабо активируют Hf-цены. Применение ММТ-Н<sub>2</sub>О/Al*i*-Bu<sub>3</sub> (замена Me на *i*-Bu- группу) привело к формированию высокоактивных Hf-ценовых катализаторов. Природа активатора влияет и на свойства полимерных продуктов. Характер влияния на микроструктуру ПП зависит от состава и типа симметрии металлоцена. В отличие от катализаторов Мт-цен/MAO в присутствии ММТ-Н<sub>2</sub>О/AlR<sub>3</sub>/Мт-цен образуются полимеры с более высокой ММ (особенно в случае Hf-ценовых систем) и широким ММР. Сополимеризация Э/Г на изученных катализаторах характеризуется образованием продукта с высоким содержанием сомономера. При использовании ММТ-Н<sub>2</sub>О/AlR<sub>3</sub> несколько повышается величина константы r<sub>1</sub>.

## Нанодисперсные катализаторы на металлических носителях, синтезированные методом низкотемпературной ионной имплантации

Гончаров В.В.<sup>1</sup>, Зажигалов В.А.<sup>2</sup>, Коломби П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химических технологий, Восточно-украинский национальный университет им. В. Даля, Рубежное, Украина

<sup>2</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина

<sup>3</sup>Лаборатория структурной химии, Университет Брешиа, Брешиа, Италия  
zazhigal@ispe.kiev.ua

Методом низкотемпературной ионной имплантации ионов металлов синтезированы катализаторы, содержащие на поверхности фольги из нержавеющей стали (НС - 12Х18Н10Т) Al и Ni, Mo, Cr, Ti, Pd, а также эти же металлы на предварительно имплантированном слое оксида алюминия. Методами РФА и РФА тонких пленок показано отсутствие фазовых структур имплантированных металлов и их соединений на поверхности носителя. Методом РФЭС установлены особенности формирования на поверхности НС нитридов, оксинитридов и оксидов металлов в докристаллическом состоянии. Методом АСМ показано (рис.), что морфология поверхности имплантатов зависит как от природы металла, так и условий обработки. Методом СЭМ установлено, что толщина слоя имплантатов может регулироваться от 20 до 200 нм условиями их синтеза. Показана высокая активность и стабильность образцов в окислении  $\text{CH}_4$  и получении  $\text{H}_2$  из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

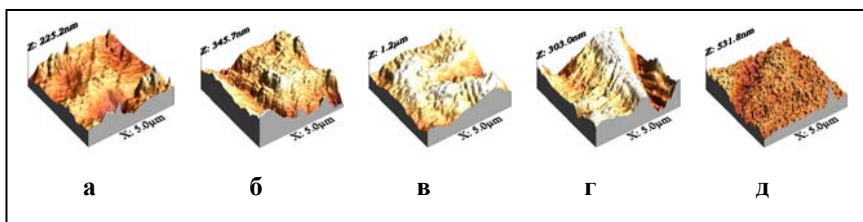


Рис. Морфология поверхности: НС –а, Ni/НС - б, Mo/НС - в, Al/НС - г, Al/НС после отжига при 600 °С – д

**Оптимизация низкопроцентных Ni-катализаторов на оксидах Al, модифицированных ГПС(W), путем перехода к нанокатализаторам, особенности их структурно-морфологических характеристик для ряда реакций**

Навалихина М.Д.<sup>1</sup>, Чалых А.Е.<sup>2</sup>, Писарев С.А.<sup>2</sup>, Герасимов В.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии*

*им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

*marnav38@rambler.ru*

Одним из авторов с сотр., начиная с 1979г, установлена повышенная активность и селективность низкопроцентных Ni-катализаторов (2-6% масс. Ni) нового типа на носителях, модифицированных гетерополисоединениями вольфрама ГПС(W), в реакциях гидрирования ненасыщенных и карбонильных соединений. Показано, что с помощью модифицирования носителей ГПС(W) и смешанными ГПС, а также промотирования Pd, получены подобные катализаторы, активные в других реакциях, например, в гидродеchlorировании хлорбензола и т.д. Изучение изменения активности указанных Ni- и биметаллических Ni- Pd-катализаторов на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидрировании бензола, а также в гидродеchlorировании, показало, что при варьировании состава модификатора на молекулярном уровне (переход к ГПС (W,Mo), структуры носителя и постоянстве соотношения Ni/ГПС, могут быть получены оптимальные образцы, скачкообразно повышающие свою активность или изменяющие селективность при близком (2-6% масс.) содержании Ni.

Цель настоящей работы - объяснить эти явления, подтвердить формирование наноразмерных Ni-катализаторов, оптимальных для каждой реакции, с помощью исследования структурно-морфологических свойств поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образующихся контактов на просвечивающем электронном микроскопе марки EM- 301(Philips) при ускоряющем напряжении 100 кэВ.

## **Массы для экструзии катализаторов: измерение и оптимизация формовочных свойств**

Прокофьев В.Ю.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново  
pv@isuct.ru*

Формовочные массы для экструзии катализаторов и сорбентов, представляют собой высоко-концентрированные дисперсные системы (пасты). Для успешного формования изделий паста должна иметь определенные свойства. Для измерения свойств паст используются достаточно много различных методов: пенетрометрический метод, методы с поступательным движением рабочего органа, ротационная и капиллярная вискозиметрии и др. Отличия этих методов в том, что создаются различные виды деформаций, и у каждого метода свой рабочий диапазон внешних напряжений. Получаемые параметры предложено делить на две условные группы: 1) структурно-механические свойства, которые измеряют при сравнительно низких нагрузках, когда пластическое течение только начинает развиваться (пластометры различных конструкций); 2) реологические свойства, которые измеряют в широком диапазоне напряжений (вискозиметры).

Показано, что о пригодности формовочных масс для экструзии заданной формы можно судить лишь по определенному сочетанию структурно-механических и реологических свойств. Среди важнейших показателей следует выделить: влажность, соотношение деформаций, период релаксации, мощность на разрушение коагуляционной структуры, индекс течения.

Способы регулирования формовочных свойств паст обсуждены и систематизированы в обзорной монографии [1].

Литература:

[1] Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. *Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов*. Иваново: ИГХТУ, 2004. 316 с.

## Приготовление методом ПСТ катализаторов (CuO-CeO<sub>2</sub>)/стеклоткань для селективного окисления СО в присутствии Н<sub>2</sub>

Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г., Струихина О.О.,  
Мироненко О.О., Смирнова Н.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
atnik@ihcp.oscsbras.ru*

Поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) является перспективным методом приготовления нанесённых катализаторов. Метод основан на беспламенном горении нанесённых предшественников активного компонента и топливной добавки, что приводит к формированию на поверхности носителя каталитически активной фазы. В данной работе предшественниками служили Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, топливная добавка – лимонная кислота. Для изучения образцов проведены каталитические испытания на установке проточного типа при составе исходной газовой смеси 1% СО, 2% О<sub>2</sub>, 8% N<sub>2</sub>, 89% Н<sub>2</sub> и времени контакта 0,5 с, а также использованы методы ТПВ, EXAFS, РФЭС. Рассмотрено влияние количества топливной добавки, соотношения оксидов CuO и CeO<sub>2</sub>, их общего содержания на свойства катализаторов. Установлено, что превращение СО достигает максимального значения при мольном отношении C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>:(Cu+Ce)=2. В пределах изученных соотношений оксидов в составе катализатора показано, что отношение CeO<sub>2</sub>/CuO ≥ 6 при их общем содержании ≤ 21% масс. позволяет проводить полное удаление СО из водородсодержащего газа при температуре 150°C с селективностью процесса 75-86%. Установлено, что при подобранных параметрах ПСТ содержание каталитически активного состояния Cu<sup>+1</sup> по спектрам РФЭС меди выше, чем в случае традиционного прокаливания. Данный факт согласуется с результатами каталитических испытаний и свидетельствует об усилении взаимодействия фаз CeO<sub>2</sub> и CuO, вероятно, за счёт увеличения их дисперсности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №08-03-00335 а, №10-03-90727–моб\_ст, №10-03-90729 – моб\_ст.

## Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов

Гурьянов В.В., Мухин В.М.

ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь  
neorg.el@mail.ru

В ОАО «ЭНПО «Неорганика» разработана принципиально новая промышленная технология получения беззольных, уникально высокопрочных активных углей ФАС, обладающих развитой структурой сорбирующих микро- и мезопор.

Для получения беззольных АУ был использован синтетический мономер – фурфурол, являющийся первичным продуктом переработки различных видов растительного сырья.

Грануляция сферических гранул из фурфурола в присутствии серной кислоты осуществляется в результате организации принципиально нового процесса жидкостного формования мономера путём совмещения трёх обычно традиционно отдельных стадий: осмоления фурфурола в результате реакций поликонденсации, формования и отверждения сферического продукта [1]. Сформованный продукт проходит в дальнейшем термообработку и парогазовую активацию. Полученный углеродный адсорбент ФАС представляет собой сфероидальные гранулы диаметром 0,5-2,5 мм с гладкой, непылящей поверхностью. Как видно из нижеприведённых данных (табл. 1), для него характерно практически отсутствие зольных примесей, наличие развитых структур микро- и мезопор и уникально высокая механическая прочность на истирание, что обуславливают его перспективность как носителя катализаторов при жёстких режимах эксплуатации – движущийся и псевдооживленный слой.

Таблица 1 – Характеристика углеродных адсорбентов ФАС

Насыпной вес, г/дм <sup>3</sup>	Объём пор, см <sup>3</sup> /г			Зольность, %	Прочность, %
	сумм.	микро-	мезо-		
509	0,92	0,45	0,47	0,03	99,7
405	1,22	0,66	0,56	0,01	99,5
343	1,50	0,80	0,70	0,06	98,0

Литература

[1] Пат. РФ №2257343, БИ №21, 2005.

## Оптимизация кислотных свойств Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора гидрирования методом химического модифицирования

Халилов И.Ф.<sup>1</sup>, Ламберов А.А.<sup>2</sup>, Ильясов И.Р.<sup>2</sup>, Назмиева И.Ф.<sup>1</sup>,  
Бикмурзин А.Ш.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань  
Inasnk@rambler.ru

Исследовано влияние модифицирования щелочным металлом на кислотные свойства алюмооксидных носителей, олигомеризующую активность и стабильность работы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидрирования.

Показано, что олигомеризация диеновых и винилароматических углеводородов на носителе протекает с закреплением олигомерных отложений на его поверхности. Промотирование носителя натрием в наибольшей степени подавляет сильные ( $E_d \geq 130$  кДж/моль) и средние ( $E_d=110 \div 130$  кДж/моль) кислотные центры. При этом сделано предположение, что наличие конических (клиновидных) пор в носителе снижает эффект промотирования, вероятно, вследствие стерических затруднений.

Установлено, что скорость образования олигомеров пропорциональна количеству бренстедовых центров с  $PA$  более 1380 кДж/моль, а количество адсорбированных на поверхности катализатора олигомерных отложений коррелирует с общим числом льюисовских ( $Q_{CO} > 35$  кДж/моль) центров.

Введение щелочного промотора приводит к снижению концентрации апротонных центров и увеличивает стабильность каталитических характеристик в процессе гидрирования бензол-толуол-ксилольной фракции. Активность катализатора, определяемая убылью диенового индекса, коррелирует с количеством олигомеров, адсорбированных на поверхности катализатора.



## Перспективы применения Pt(Pd)-цеолитного катализатора в глубокой гидроочистке дизельных фракций

Яшник С.А.<sup>1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1</sup>, Стадниченко А.И.<sup>1</sup>, Свинцицкий Д.А.,  
Уржунцев Г.А.<sup>1</sup>, Бухтиярова Г.А.<sup>1</sup>, Боронин А.И.<sup>1</sup>, Исмаилов Э.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан  
yashnik@catalysis.ru

Одним из способов получения дизельных топлив с содержанием серы и ароматических углеводородов не более 10 ppm и 11 мас.% (ЕВРО-5), соответственно, является двухстадийная гидроочистка, первоначально на нанесенных Со-Мо катализаторах, а затем на Pt-катализаторах. Ограничением к использованию Pt-катализаторов является их низкая сероустойчивость.

В докладе будут обсуждаться возможности улучшения гидрирующей активности и стабильности Pt-катализаторов в гидроочистке прямогонных и вторичных дизельных фракций путем регулирования в процессе их приготовления кислотных и текстурных свойств, морфологии и состава Pt(Pd) наночастиц.

Для повышения сероустойчивости дизайн Pt(Pd)-катализатора был организован в соответствии с концепцией, предложенной Song [1], а именно имел бипористую текстуру и два типа наноразмерных частиц Pt. Условия введения Pt(Pd) обеспечивали формирование частиц Pt(Pd)<sup>0</sup> размером 5-10 нм в мезопорах и 1-3 нм частиц Pt<sup>δ+</sup> в микропорах, близко к БКЦ цеолита, что необходимо для достижения высокой активности и сероустойчивости катализатора.

Pt(Pd)-цеолитный катализатор обеспечивает при 280-320°C снижение содержания серы в прямогонном дизельном топливе с 1065 ppm до 35-50 ppm и в его смеси с газойлем каталитического крекинга и коксования (70:15:15) с 2000 до 100-175 ppm. Оптимизированы режимы регенерации отработанного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (проект №118)

Литература:

Song, С. *CHEMTECH* **1999**, 29(3), 26.

## Роль взаимодействия металлокомплекс-носитель в формировании активных центров катализаторов адсорбционного типа Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Бельская О.Б.<sup>1,2</sup>, Мироненко Р.М.<sup>1</sup>, Дуплякин В.К.<sup>1</sup>,  
Лихолобов В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет, Омск*  
*obelska@ihcp.oscsbras.ru*

На примере формирования каталитической системы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано влияние последовательности превращений металлокомплексного предшественника на начальных стадиях приготовления катализаторов (трансформация металлокомплексов в пропиточном растворе и на поверхности оксида алюминия в процессах сорбции и сушки) на состояние платины в составе активной поверхности готового катализатора. Изложены взгляды на природу химической связи металлокомплексов с носителем. Рассмотрены подходы к количественной дифференциации ионообменных (внешнесферных) и координационно-связанных (внутрисферных) адсорбированных форм металлокомплексов, установлению их химического состава и получению катализаторов из нанесенного предшественника, однородного по типу взаимодействия с носителем.

### Литература:

- [1] Бельская, О.Б.; Карымова, Р.Х.; Кочубей, Д.И.; Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ* **2008**, 49, 754.
- [2] Бельская, О.Б.; Карымова, Р.Х.; Кочубей, Д.И.; Дуплякин, В.К. *Кинетика и катализ* **2008**, 49, 764.
- [3] Бельская, О.Б.; Дроздов, В.А.; Гуляева, Т.И.; Арбузов, А.Б.; Мороз, Э.М.; Зюзин, Д.А.; Паукштис, Е.А.; Ларина, Т.В.; Дуплякин, В.К. *Кинетика и катализ* **2009**, 50, 916.
- [4] Бельская, О.Б.; Маевская, О.В.; Арбузов, А.Б.; Киреева, Т.В.; Дуплякин, В.К.; Лихолобов, В. А. *Кинетика и катализ* **2010**, 51, 106.
- [5] Бельская, О.Б. *Химия в интересах устойчивого развития* **2011**, 19, 39.

**Физико-химические основы синтеза  
биметаллических катализаторов гидрирования  
ароматических нитросоединений**

Еременко Н.К., Образцова И.И., Сименюк Г.Ю.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,  
Кемерово  
iuxm@yandex.ru*

Исследованы физико-химические основы получения биметаллических катализаторов (Pd-Cu, Pd-Ag и Pd-Ni) восстановления ароматических нитросоединений молекулярным водородом в соответствующие амины при 60°C и атмосферном давлении. Катализаторы получали восстановлением солей металлов гидразином. Для каждой биметаллической пары было исследовано четыре методики получения катализатора, отличающиеся порядком введения и восстановления соответствующих реагентов. Содержание палладия во всех катализаторах составляло 4%.

Экспериментально установлено, что полученные биметаллические катализаторы обладают более высокой активностью по сравнению с металлическим палладием. Показано, что природа второго металла (Cu, Ag, Ni) в биметаллической паре Pd-металл оказывает существенное влияние на их каталитическую активность. Найдено, что каталитическая активность изученных биметаллических систем увеличивается в ряду Pd-Cu < Pd-Ag << Pd-Ni. Установлено, что каталитическая активность системы Pd-Ni превышает другие системы (Pd-Cu, Pd-Ag) в 3-17 раз.

Таким образом, на активность биметаллических катализаторов в реакции гидрирования нитросоединений существенное влияние оказывают природа металлов в биметаллической паре и методика приготовления катализатора вследствие возможности воздействия на электронные и структурные свойства катализаторов, размеры активных центров катализатора и на их устойчивость к агломерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-98001 p\_сибирь\_a.

## Каталитическое гидрирование палладия

Тарарыкин А.Г.

*ЗАО «Редкинский катализаторный завод», Москва  
redk\_catalys@bk.ru*

Палладий является одним из основных активных металлов в катализаторах для процессов гидрирования. В реальном промышленном обороте, только в России находится несколько тонн этого драгоценного и постоянно дорожающего металла. Поэтому, относительно палладия (наряду с платиной) понятие: промышленный «оборот» имеет буквальный смысл. Из металла производят катализатор, а после завершения срока службы, палладий должен быть извлечён, и отправлен на изготовление свежего катализатора. Рецикл отходов – процесс длительный, энергоёмкий, многоотходный, и, последние 50-100 лет принципиально неизменный с точки зрения химии.

В докладе показано, как на основе понимания уникальных свойств палладия может быть реализован промышленный процесс, переводящий технологию работы с его соединениями на принципиально новый – более высокий уровень. Дуализм свойств палладия позволяет делать его как субъектом, так и объектом каталитического процесса.

Как и должно быть в эффективном катализе, реализация новой технологии позволяет, получать результат при резко сниженных энергетических и материальных затратах и минимальной нагрузке на природу.

Основные научные и технологические решения, реализованные на практике и приведённые в докладе, применимы и к основным каталитическим «родственникам» палладия – никелю и платине.

## Плазмохимические методы синтеза электрокатализаторов

Федотов А.А., Григорьев С.А., Лютикова Е.К., Фатеев В.Н.

*НИЦ «Курчатовский институт, Москва  
fat@hepti.kiae.ru*

Широкомасштабно используемые химические методы синтеза электрокатализаторов, в частности, для систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) обладают рядом недостатков, главными из которых являются многостадийность, ограничения по составу и фазовому состоянию. Существенную перспективу имеют физические методы синтеза электрокатализаторов, такие как магнетронное распыление и ионная имплантация [1,2].

В рамках исследований и разработок в НИЦ Курчатовский институт с использованием метода магнетронно-ионного распыления синтезированы наноструктурные платиновые электрокатализаторы на углеродном носителе (сажа, нановолокна). Варьирование параметров процесса (ток, время, смещающее напряжение) и состава атмосферы позволяет получать частицы с размером менее 10 нм и высокой удельной активностью. Электроды, приготовленные на основе синтезированных электрокатализаторов, были испытаны в жидком электролите, а также в составе топливного элемента и электролизёра воды с ТПЭ. Показано, что по своим рабочим характеристикам полученные катализаторы не уступают синтезированным химическими методами. Совокупность результатов исследований позволяет говорить о перспективности разработанного метода синтеза электрокатализаторов, в том числе и с экономической точки зрения, так как процесс является практически одностадийным.

Литература:

[1] Esmaeilifar, A., Rowshanzamir, S., et al., *Energy*, **2010**, 35, 3941.

[2] Григорьев, С.А., *Электрохимическая энергетика*, **2009**, 9, 1, 18.

## Природа корреляций каталитической активности гетерокислот с особенностями их туннельных спектров

Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Балашов Е.М., Буданов Б.А.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва  
dalidchk@chph.ras.ru*

Среди известных применений гетерополиоксидов (ГПО) катализ остается основным. Широкие возможности модификации ГПО-катализаторов ставят задачу их оптимизации, с которой связаны поиски корреляций их физических и химических свойств. В работе [1], обобщающей результаты безвакуумного туннельного зондирования ГПО различной архитектуры, были приведены корреляции резонансных особенностей их туннельных спектров (т.н. «отрицательных дифференциальных сопротивлений» ОДС) с каталитической активностью в реакциях окисления алканов. Полученные результаты определили новую стратегию тонкой подборки ГПО катализаторов, но механизм формирования ОДС в туннельных спектрах ГПО остался неизвестным.

В ультра высоковакуумных экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) в туннельных спектрах (на J-V кривых) фосфорномолибденовой кислоты нами впервые обнаружены парные ОДС, симметрично расположенные относительно  $V=0$ , с аномально большими (до 50-70) отношениями «пик-долина», смещающиеся с ростом вакуумного зазора, в сторону больших напряжений.

Полученные результаты положены в основу новой модели внутримолекулярного транспорта электронов в молекулах ГПО, учитывающая действие сильных полей в наноконтактах СТМ, разрывающих обменные связи периферийных ионов. Модель описывает все экспериментальные зависимости и вводит новый механизм формирования ОДС, который соответствует корреляциям активности катализаторов с ширинами их запрещенных зон.

[1] Song I.K., Lyons J.E., Barbeau M.A. *Catal. Today* **2003**, 128, 137.

## Синтез катализаторов трансалкилирования бензола диэтилбензолами

Павлов М.Л.<sup>1</sup>, Басимова Р.А.<sup>1</sup>, Кутепов Б.И.<sup>2</sup>, Герзелиев И.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»,  
Салават

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва

28pml@snos.ru

Получение этилбензола (ЭБ) осуществляют на цеолитсодержащих катализаторах в процессе трансалкилирования бензола (Б) диэтилбензолами (ДЭБ). Катализаторы содержат 70-75% цеолита и 25-30% связующего. Нами была выдвинута и реализована идея создания катализатора на основе цеолита, не содержащего связующих веществ.

Катализаторы готовили различными способами. HBEA и HMOR- путем получения цеолитов в  $\text{NH}_4^+$ -форме, их смешения с псевдобимитом, формовки и термообработки гранул. Катализатор HFAU-BC- путем синтеза цеолита NaFAU, гранулы которого на 95-100% состоят из сростков цеолитных кристаллов, последующего четырехкратного ионного обмена катионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{NH}_4^+$  ( $t=80-90^\circ\text{C}$ ;  $\text{NH}_4^+_{\text{p-p}} / \text{Na}^+_{\text{ц-т}} = \text{г-экв}/\text{г-экв}$ ;  $\tau = 1\text{ч}$ ) с тремя промежуточными термообработками ( $t=540^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4\text{ч}$ ).

Исследование каталитических свойств в реакции трансалкилирования проводили при следующих условиях: сырье – смесь бензола и ДЭБ (Б/ДЭБ = 5/1 масс./масс.);  $P=3\text{МПа}$ ;  $t=140-240^\circ\text{C}$ ;  $\omega= 1\text{ч}^{-1}$ .

Экспериментально установлено, что в процессе ионного обмена аморфизация цеолита NaFAU не происходит. С увеличением степени обмена наблюдается ультрастабилизация цеолита - повышение модуля от 5,6 до 8,6. Кислотные свойства микро-мезопористого катализатора HFAU-BC выражены сильнее, чем у катализаторов HBEA, HMOR.

Найдено, что по активности катализаторы располагаются в ряд: HFAU > HMOR > HBEA. Конверсия ДЭБ- 85; 74 и 55% при температурах 220; 240 и 260 $^\circ\text{C}$ , соответственно. Селективность всех катализаторов около 95%.

## Синтез катализаторов с расширенным спектральным диапазоном фотоактивности на основе диоксида титана

Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л.

*Институт химии КНЦ РАН, Анапиты  
sedneva@chemy.kolacs.net.ru*

Разработана методика синтеза фотокатализаторов ФК, основой которого является модифицирование  $\text{TiO}_2$  в процессе низкотемпературного гидролиза прекурсора [1], в частности, иновалентными катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  или  $\text{W}^{6+}$  [2] с последующей термообработкой осадков. Концентрации легирующих компонентов позволяли получать после термообработки двух- или трехфазные нанокompозиты.

Изучены и показаны связи допирования и фазовых переходов модифицированного порошка  $\text{TiO}_2$  со спектральной восприимчивостью в реакциях деградации индикаторов. Образование двух или более фаз в нанокompозитах ФК приводит к возникновению гетеропереходов, что определяет повышенные и стабильные значения их ФКА. При этом они могут быть как наноразмерные рентгеноаморфные, так и смесями рентгеноаморфных продуктов с анатазом а также рутилом и оксидами допантов с удельной поверхностью до  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  и размерами кристаллитов более  $1 \text{ мк}$ . Синтезированные ФК проявляют фоточувствительность в световом диапазоне с  $\lambda \geq 670 \text{ нм}$ .

Литература:

[1] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беляевский А.Т., Калинин В.Т. **НМ**, **2008**. Т.44. № 7. С.830-840.

[2] Заявка РФ 2010130409/02. Приоритет от 20.08.2010. Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана. / Локшин Э.П., Седнева Т.А., Беликов М.Л.



## The influence of the treatment procedure on the physicochemical properties of Cu-Cr-Al catalysts for methanol synthesis

Maniecki T.P., Kaczorowski P., Bawolak – Olczak K., Nowosielska M., Mierczyński P., Józwiak W.K.

*Technical University of Lodz. Institute of General and Ecological Chemistry, 90 – 924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, Poland  
tmanieck@p.lodz.pl*

This work is focused on the influence of treatment conditions (atmosphere and temperature) on physicochemical properties of Cu-Cr-Al catalysts for methanol synthesis.

As a precursors were used copper, chromium and aluminum nitrates. The CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides were prepared by co-precipitation of copper, aluminum and chromium hydroxides using ammonia hydroxide, while the Pd/CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by wet impregnation method from PdCl<sub>2</sub> solution.

The catalysts were dried at 110 °C and finally calcined for 3,5 h in air at 400, 700, 900 °C

The physicochemical properties were determined by: BET, TPR, CO chemisorption, XRD “in situ” and SEM-EDS techniques.

Specific surface area was in the range 19-240 m<sup>2</sup>/g which depends strongly on the calcination temperature. Calcination at 900 °C causes decrease of specific surface area up to 90%. The copper dispersion was in the range 0.3–10% which is correlated to calcination temperature.

It was also observed that calcination of the catalysts at 400 and 700 °C leads to formation easily reducible CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase.

Palladium introduction shift reduction effects into lower temperature range. The SEM-EDS measurements show rather homogenous distribution of elements (Cu, Al, Cr, Pd) on catalysts surface.

**Acknowledgments** - The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council supports (Grant No. 0680/B/H03/2011/40) is gratefully acknowledged.

## Новый подход к получению катализаторов окислительной димеризации метана (ОДМ)

Верещагин С.Н.<sup>1</sup>, Аншиц Н.Н.<sup>1</sup>, Кондратенко Е.В.<sup>2</sup>, Аншиц А.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

<sup>2</sup>Leibniz Institute for Catalysis, University of Rostock, Germany  
snv@icct.ru

В докладе рассмотрены теоретические основы принципиально нового подхода к созданию катализаторов процесса ОДМ в этан и этилен - формирование микросферических катализаторов путем кристаллизации расплавов смеси оксидов с получением заданных минерально-фазовых композиций. На модельной системе - ферросферах, выделенных из энергетических зол ТЭС (содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  36-93 мас.%) - продемонстрированы зависимости эффективности каталитического действия в реакциях ОДМ и глубокого окисления метана (ГО) от химического и фазового состава микросфер, морфологических особенностей частиц. Обсуждаются фазы, отвечающие за каталитическую активность сложной Fe-Ca-Si-Al оксидной системы.

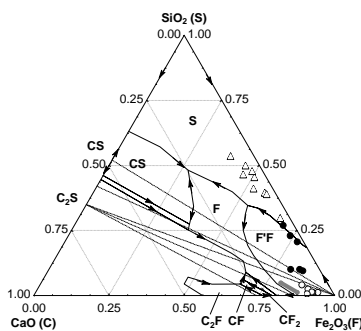


Рис. Составы ферросфер и диаграмма состояния системы  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Δ - неактивные;

● - селективные в ГО;

○ - селективные в ОДМ системы.

На основе данных РФА, термического анализа, электронной и оптической микроскопии сформулированы условия, обеспечивающие возможность получения катализаторов ОДМ путем кристаллизации расплавов, определена взаимосвязь равновесных многокомпонентных фазовых диаграмм состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с активностью и селективностью соответствующих составов в реакциях глубокого окисления и окислительной димеризации метана (Рисунок).

**Катализатор на основе нанодисперсного  
метастабильного частично гидратированного  
оксида железа - 2-полосного ферригидрита для  
процесса среднетемпературной паровой  
конверсии СО**

Минюкова Т.П.<sup>1,2</sup>, Хасин А.А.<sup>1,2</sup>, Баронская Н.А.<sup>1,2</sup>, Кривенцов В.В.<sup>1</sup>,  
Рожко Е.С.<sup>1,2</sup>, Филоненко Г.А.<sup>1,2</sup>, Демешкина М.П.<sup>1,2</sup>, Юрьева Т.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*  
*min@catalysis.ru*

2-полосный ферригидрит (2П-ФГ) представляет собой метастабильный сильно разупорядоченный частично гидратированный оксид  $Fe^{3+}$ , состав которого описывают формулой переменного состава:  $Fe_2O_{3-0.5y}(OH)_y \cdot nH_2O$  ( $0 \leq y \leq 1.96$ ) [1]. Промотированный ионами меди (4-7 ат.%) 2П-ФГ является предшественником высокоактивного катализатора для стадии среднетемпературной паровой конверсии СО. Активность катализатора на основе промотированного медью 2П-ФГ во много раз превышает активность известных Fe-содержащих катализаторов для этого процесса [2]. В восстановленном состоянии и в условиях реакции паровой конверсии СО катализатор на основе 2П-ФГ обеспечивает стабилизацию частиц металлической меди размером 2-2,5 нм на поверхности магнетита  $Fe_3O_4$ . Повышенная активность катализатора особенно в области температур ниже 350°C позволяет понизить стартовую температуру адиабатического реактора среднетемпературной конверсии СО.

Литература:

- [1] A.A. Khassin, T.P. Minyukova, L.M. Plyasova, G.A. Filonenko, T.M. Yurieva, Chapter 8 in: "Advances in Nanotechnology. Volume 2." (Z. Bartul and J. Trenor Eds.) Nova Publishers, 2010. pp. 347-363. ISBN: 978-1-60876-199-9
- [2]. А.А. Хасин, Т.П. Минюкова, М.П. Демешкина, Н.А. Баронская, Л.М. Плясова, Г.Н. Кустова, В.И. Зайковский, Т.М. Юрьева. Кинет. катал., 50(6) (2009) 871-885.

## **Научные основы производства катализаторов риформинга бензиновых фракций**

Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН,  
Омск  
belyi@ihcp.oscsbras.ru*

Развиваемые в ИППУ СО РАН исследования строения активных центров катализаторов риформинга (КР) и механизма их действия легли в основу системного подхода к их приготовлению, который позволил за довольно непродолжительное время решить комплекс вопросов повышения эффективности действия КР в отношении их активности, селективности и устойчивости к дезактивации в рабочих циклах и регенерациях [1].

Промышленное производство катализаторов серии ПР освоено на 2-х катализаторных заводах (г. Рязань, г. Ангарск). Всего выпущено более 15 промышленных партий 5-ти марок КР с объемом переработки бензинов около 4 млн.тонн/год.

Промышленный опыт эксплуатации новых катализаторов на 6-ти заводах России и Украины показал их высокую эффективность, которая проявляется в повышенном выходе высокооктанового риформата с ИОЧ до 98-100 на 5-7 % больше, чем у современных импортных аналогов, и длительности рабочего цикла до 3-х лет.

Литература:

[1] Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2008. Т.49. N4. С.587.

**Перспективы использования переменного тока  
для синтеза наноразмерных платиносодержащих  
металлуглеродных катализаторов для  
низкотемпературных топливных элементов**

Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Леонтьева Д.В.

*Южно-Российский государственный технический университет  
(НПИ), Новочеркасск  
smirnova\_nv@mail.ru*

В настоящее время прогресс в развитии электрохимической энергетики в значительной мере определяется успехами в разработке активных и стабильных наноматериалов для катодов и анодов топливных элементов, среди которых основное место занимают платиносодержащие металлуглеродные композиты. Среди множества известных способов получения таких катализаторов электрохимические методы еще не получили достаточного развития.

В основе разрабатываемого нами подхода к синтезу металлуглеродных катализаторов лежит явление электрохимического (катодного) разрушения металлов в щелочных растворах. Использование импульсного тока переменной полярности позволяет интенсифицировать этот процесс. Разработаны наиболее оптимальные с точки зрения дисперсности и формы получаемых частиц режимы синтеза Pt/C, Pt<sub>3</sub>Ni/C, Pt<sub>3</sub>Co/C-катализаторов [1].

Стабильность, СО-толерантность и высокая каталитическая активность синтезированных платиносодержащих металлуглеродных катализаторов: Pt/C - в анодных процессах (окисление метанола, этанола, этиленгликоля) и Pt<sub>3</sub>Ni/C, Pt<sub>3</sub>Co/C - в катодном процессе электровосстановления кислорода определяются предложенным способом синтеза и обусловлены синергетическим эффектом сочетания структурных факторов - размера, формы и дефектности частиц активного компонента катализатора.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (государственный контракт 14.740.11.0371)

[1] Патент РФ № 2009106892

## **Применение лазерного излучения для синтеза и модификации структуры каталитически активных материалов**

Тарасова Е.Ю.<sup>1</sup>, Кузнецов С.И.<sup>1</sup>, Петров А.Л.<sup>1</sup>,  
Саблукова И.В.<sup>2</sup>, Сычева О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева  
РАН, Самара*

<sup>2</sup>*ЗАО «ВНИИОС НК», Новосемейкино, Самарская обл.  
kat@fian.smr.ru*

С учетом специфики лазерного воздействия рассмотрены возможные варианты применения лазерного излучения для синтеза твердофазных каталитически активных материалов.

Представлены результаты исследований по лазерному синтезу оксидов из солей никеля и алкоксидных гидроксидов алюминия с микронным и нанометровым размером частиц.

Проведено сравнение структуры и фазового состава оксидов, полученных лазерным синтезом и традиционным методом. Установлено, что структура обработанных лазерным излучением оксидов никеля и алюминия существенно отличается от структуры оксидов, полученных в условиях равновесного нагрева.

Процесс образования оксидных фаз из алкоксидных гидроксидов алюминия различного гранулометрического состава при лазерной обработке отличается от такового при равновесном нагреве как по последовательности фазовых переходов, так и по влиянию гранулометрии на состав конечного продукта.

Каталитическая активность оксидов никеля, полученных разложением кристаллогидрата нитрата никеля лазерным излучением, в реакции гидрирования бензилцианида до  $\beta$ -фенетиламина значительно выше активности оксида, полученного традиционным печным отжигом.

## Способ получения бинарных каталитических систем в гидротермальных условиях

Мальчиков Г.Д.<sup>1</sup>, Фесик Е.В.<sup>2</sup>, Гребнев В.В.<sup>2</sup>, Заражевский В.И.<sup>2</sup>,  
Лыкова Т.Н.<sup>2</sup>

*<sup>1</sup>Институт фундаментальной подготовки Сибирского  
федерального университета, г. Красноярск  
Самарский государственный аэрокосмический университет  
им. академика С.П. Королева, Самара  
1707-fesik@mail.ru*

Впервые показано, что при взаимодействии тетрааминов платины (Pt) и палладия (Pd) с металлатами (рения, молибдена и хрома) аммония в щелочных растворах в гидротермальных условиях образуются биметаллические фазы. На основе этих результатов предлагается способ приготовления бинарных Pt (или Pd) – М (где М = Re, Mo, Cr) гетерогенных катализаторов.

Синтезированные Pt (или Pd) – Re катализаторы на стали или в составе вторичного оксиднокомпозиционного носителя (в том числе натурные образцы) показали высокие каталитические свойства в процессах нейтрализации выхлопных газов автомобиля.

## Влияние добавок *Cs* и *Na* на свойства катализатора конверсии *CO*

Овсиенко О.Л.

*Технологический институт ВНУ им. В. Даля, Северодонецк  
ovsienko@sti.lg.ua*

Исследовано влияние добавок *Cs* и *Na* на каталитические и физико-химические свойства соосажденных *Cu-Zn-Al* катализаторов низкотемпературной конверсии *CO*. Установлено, что присутствие ~1 % *Cs* или ~0,5 % *Na* (мас.) обеспечивает снижение образования побочного нежелательного продукта реакции – метанола в 2-3 раза. При этом наблюдается снижение активности катализатора в основной реакции конверсии *CO*. Особенно негативное влияние оказывают добавки щелочных металлов на термостабильность катализатора: после воздействия в течение нескольких часов реакционной среды и рабочей температуры степень конверсии *CO* снижается для катализатора с ~1 % *Cs* на 10%, для катализатора с ~0,5 % *Na* – на 50%. Поверхность *Cu* промотированных образцов ниже поверхности непромотированных, а средний размер кристаллитов – выше. Спекающее действие добавок щелочных металлов на кристаллическую структуру подтверждается и данными высокотемпературной рентгенографии в реакционных условиях. Спекающее действие *Na* на порядок выше, чем *Cs*.

Среди технологических вариантов промотирования предпочтительным является добавление соединений щелочных металлов в карбонатную катализаторную массу методом влажного смешения.

Ингибирующее действие *Cs* и *Na* на образование метанола связано с их влиянием на фазовый состав катализатора, а именно: с уменьшением количества наиболее активной фазы – деформированного малахита (твердого раствора цинка в гидроксокарбонате меди) и снижением степени растворимости атомов цинка в гидроксокарбонате меди, а также формированием вместо гидрагиллитной байеритной модификации гидроксида алюминия.



## Новый метод анализа дисперсного состава наночастиц активных компонентов гетерогенных катализаторов

Тузиков Ф.В.<sup>1,2</sup>, Ларичев Ю.В.<sup>1,2</sup>, Тузикова Н.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН,*

*просп. акад. Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

*tuzikov@catalysis.ru*

Известно, что при разработке многих типов порошковых функциональных материалов с заданными свойствами важное значение имеет изучение структуры, дисперсного состава и характера взаимодействия металлических наночастиц с матрицами-носителями. Целью данной работы являлась разработка нового методического подхода для получения прямой экспрессной структурно-дисперсной информации о металлических наночастицах, используемых в качестве активных компонентов порошковых гетерогенных катализаторов. Для этого мы использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) в сочетании с методом контраста. Эффективность нового подхода показана на примере образцов реальных гетерогенных катализаторов с определением структуры и дисперсного состава наночастиц активных компонентов. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с данными ПЭМ, показана хорошая сходимость данных обоих методов. Получены интегральные оценки степени взаимодействия наночастиц нанесенных металлов с матрицами-носителями. В перспективе для гетерогенных катализаторов также предполагается определять характер изменений в структуре наночастиц матриц-носителей, вызванных взаимодействием с активным компонентом, а также прочность их химической связи с носителем. Таким образом, предложен новый методический подход к изучению гетерогенных катализаторов с нанесенными наночастицами активных компонентов. Методика применена к реальным гетерогенным каталитическим системам типа (Pt, Pd, Co)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ni, Fe, Co)/TiO<sub>2</sub> и другим. Новый метод анализа данных МУРР позволяет эффективно диагностировать образование активных центров гетерогенных катализаторов и оптимизировать методики их приготовления.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Гос. контракт № 02.740.11.0265 от 07.07.2009), Президиума РАН (интегр. проект № 1 и проект № 27.17).*

## Влияние размера наночастиц металлов и оксидов на их каталитические свойства

Стрижак П.Е.

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского  
НАН Украины, пр. Науки, 31, 03028, Киев, Украина  
pstrizhak@hotmail.com*

Наночастицы металлов и их оксидов с размерами до 100 нм могут проявлять уникальные каталитические свойства [1-5]. Наряду с различными причинами такого поведения, которые обсуждаются в работе, уменьшение размера наночастиц до 1 нм может приводить к доминированию квантово-размерных эффектов, и, соответственно, проявлению их новых свойств, не характерных для массивных твердых тел [6]. Такие закономерности подтверждаются экспериментальными результатами, приведенными в литературе [1-4], а так же нашими результатами относительно влияния размера наночастиц оксидов ( $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cu$ ,  $WO_3$ ) и металлов ( $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ) на их активность в гетерогенно-каталитических реакциях, в частности, окисления монооксида углерода; дегидрирования циклогексанола; гидрирования различных органических соединений, синтезе Фишера-Тропша, крекинге органического сырья, а так же в кислотно-основных процессах [5-8].

### Литература:

- [1] Bond, G.C. Catal. Rev., 2008, **50**, 532.
- [2] Somorjai, G.A., Park, J.Y. Angew.Chem., **47**: 9212 (2008).
- [3] Бухтияров В.И. Успехи химии, 2007, **76**, 596.
- [4] M.S. Chen, D.W. Goodman Catal. Today., 2006, **111**, 22.
- [5] Стрижак, П.Е. Космамбетова, Г.Р. Диденко О.З. Катализ в промышленности, 2005, № 5, 10.
- [6] Didenko, O.Z., Kosmambetova, G.R., Strizhak, P.E. J.Mol.Cat.A, 2011, **335**, 14.
- [7] Trypolskyi, A.I., Gurnyk, T.M., Strizhak, P.E. Cat.Com. 2011, **12**, 766
- [8] Стрижак, П.Е., Трипольский, А.И., Космамбетова, Г.Р., Диденко, О.З., Гурник, Т. Н., Кинетика и Катализ, 2011, **52**, 1.

## Синтез и исследование каталитической активности некоторых титанатов лития

Беспрозванных Н.В.<sup>1</sup>, Синельщикова О.Ю.<sup>1</sup>, Петров С.А.<sup>1</sup>,  
Власов Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический  
институт (ТУ), Санкт-Петербург  
besprozvannikh@front.ru*

Поиск новых эффективных и недорогих катализаторов окисления водорода становится в последние годы все более актуальной задачей в связи с развитием атомной и водородной энергетики.

Данная работа была направлена на исследование каталитической активности фаз, формирующихся в концентрационной области 73-76 моль%  $\text{TiO}_2$  системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ , в реакции окисления водорода, а также изучение влияния на нее методики синтеза и изоморфного замещения  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$ .

Синтез образцов осуществлялся двумя методами: 1) с использованием механического измельчения оксидов и карбонатов; 2) методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

Синтез образцов методом пиролиза приводит к снижению температуры и времени термообработки, необходимой для формирования сложных оксидов. Наибольшей удельной поверхностью (83  $\text{m}^2/\text{г}$ ) обладал хром-содержащий образец ( $\text{Li}_{1,9}\text{Cr}_{0,25}\text{Ti}_{2,84}\text{O}_7$ ,  $700^\circ\text{C}$ -0.5ч), синтезированный методом пиролиза, именно он и показал наилучшие каталитические характеристики, водород на его поверхности окислялся полностью уже при  $125^\circ\text{C}$  (интенсивность окисления при  $100^\circ\text{C}$  -  $125 \cdot 10^{-7}$  моль/(г·с)).

Все остальные образцы были активны в области температур  $255$ - $350^\circ\text{C}$ . При этом интенсивность окисления на материалах синтезированных методом пиролиза была на порядок выше, чем при синтезе их с использованием метода механического измельчения.

## Синтез Ni-Mo катализаторов с применением метода механохимической активации

Княжева О.А.<sup>1</sup>, Бакланова О.Н.<sup>1,2</sup>, Леонтьева Н.Н.<sup>1</sup>, Лавренев А.В.<sup>1</sup>,  
Булучевский Е.А.<sup>1,2</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск  
*knyazheva@ihcp.oscsbras.ru*

В докладе представлены результаты, описывающие получение молибдатов никеля в условиях механохимической активации (МХА), а также результаты физико-химического исследования состава и строения полученных соединений методами ДТА, РФА и ПЭМ ВР.

Полученный в результате механохимического синтеза образец  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> был подвергнут процедуре жидкофазного сульфидирования, а затем испытан в модельных реакциях гидропревращения дибензотиофена и 1-метилнафталина при температуре 350°C, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, соотношении водород/сырье равном 600. Для сравнения в тех же условиях проводились испытания промышленного нанесенного алюмоникельмолибденового катализатора.

Гидрирующая активность массивного катализатора оказалась более высокой, чем у образца сравнения (степень превращения 1-метилнафталина 94,33 против 88,95%). Активность гидрообессеривания дибензотиофена оказалась высокой для массивного катализатора и нанесенного катализатора: соответственно 99,98 и 99,90%.

**Нанокристаллические допированные оксиды церия-циркония: влияние взаимодействия металл-носитель на каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии  $\text{CH}_4$**

Мезенцева Н.В., Зевак Е.Г., Сазонова Н.Н., Аликина Г.М.,  
Кригер Т.А., Гуляев Р.В., Бобин А.С., Музыкантов В.С.,  
Садовская Е.М., Рогов В.А., Садыков В.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
mnv@catalysis.ru*

Нанокристаллические допированные оксиды церия-циркония, промотированные металлами платиновой группы или Ni, являются перспективными катализаторами таких каталитических процессов как трансформация углеводородов в водород или синтез-газ путем парциального окисления, паровой, углекислотной, смешанной конверсии и др.

В данной работе нанокристаллические образцы оксидов Ce-Zr-Ln-O, (Ln = Pr, La, Sm), были синтезированы с использованием метода Пекини. Pt и/или Ru (1-5 вес.%) и/или Ni (2-10 вес.%) были нанесены на оксидные носители методом пропитки. Структурные и поверхностные свойства катализаторов были исследованы ПЭМ, РФА, РФЭС, ИКС адс. СО. Подвижность и реакционная способность кислорода в оксидах были охарактеризованы методами изотопного обмена, ТПВ  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , реокисления  $\text{CO}_2$ . Каталитические свойства образцов были исследованы в реакции углекислотной конверсии метана при коротких временах контакта.

Выявлены ключевые факторы, определяющие активность и стабильность таких систем, включая наноструктуру носителей и взаимодействие металл-носитель (декорирование, эпитаксия, образование поверхностных сплавов, диффузия кислорода по границам доменов, спилловер). Разработаны методы синтеза, позволяющие управлять как свойствами составляющих компонентов, так и взаимодействиями между ними.

## Гетерополиоксидные катализаторы окислительного превращения C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов

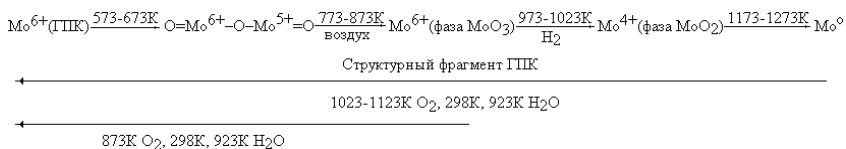
Досумов К., Тунгатарова С.А.

*АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», ул. Д. Кунаева, 142, Алматы, 050010, Казахстан tungatarova58@mail.ru*

Широкое использование природного газа в областях, ориентированных на потребление нефтепродуктов, становится важной программой мировой экономики. Низшие C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканы могут явиться дешевым сырьем для использования в промышленном органическом синтезе для получения ценных соединений: олефинов, альдегидов, кетонов, спиртов, водородсодержащих топливных смесей, синтез-газа. Стоимость их во много раз выше исходных газов. Развитие газохимических процессов может значительно поднять экономику страны.

Наиболее широкое применение в вышеперечисленных процессах имеют катализаторы на основе Mo- и W-содержащих оксидов. Использование Mo-содержащих гетерополисоединений более сложного состава и структуры, а также варьирование технологических условий привело к повышению конверсии и селективности реакций.

В исследованиях методами температурно-программированного восстановления, окисления, ИКС, РФА структурных изменений гетерополикислот (ГПК) в катализаторах H<sub>3</sub>PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/AlSi на стадиях их ступенчатого восстановления, последующего окисления в интервале температур 773-1273 К и обработки парами воды наблюдается обратимый цикл структурных и фазовых преобразований ГПК под воздействием среды и температуры, которые можно описать следующей схемой:



## Разработка катализаторов для систем хранения водорода на основе борогидрида натрия

Симагина В.И., Нецкина О.В., Комова О.В., Озерова А.М.,  
Кочубей Д.И., Одегова Г.В., Просвирин И.П.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
simagina@catalysis.ru*

Разработка источников энергии на основе топливных элементов требует создания компактных систем хранения водорода ( $H_2$ ). Боргидрид натрия ( $NaBH_4$ ) занимает особое место благодаря высокому содержанию  $H_2$  ( $0,112 \text{ г/см}^3$ ) и стабильности, а его каталитический гидролиз обеспечивает получение  $H_2$  в контролируемых условиях при температурах окружающей среды. При этом вода также становится источником  $H_2$ , увеличивая его выход в 2 раза. В публикациях последних пяти лет представлены исследования различных каталитических системах гидролиза  $NaBH_4$  [1]. Однако нет работ, посвященных систематическому изучению состояния активного компонента катализаторов.

В работе показано, что самыми активными и стабильными являются системы, содержащие металлы платиновой группы:  $Rh > Ru > Pt > Pd$ . Установлено, что нанесение родия на поверхность  $TiO_2$  приводит к увеличению активности в 15 раз по сравнению с массивной системой за счет формирования наноразмерных электронодефицитных частиц родия [2]. В случае изучения гидролиза  $NaBH_4$  в присутствии 1%  $Rh/LiCoO_2$  впервые показано, что его активность обусловлена дополнительным формированием в реакционной среде новой каталитически активной фазы бороида кобальта, которая образуется и из других соединений кобальта ( $CoCl_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Co_3O_4$  и др.). Это позволяет предложить более дешевые катализаторы для практического использования.

Литература:

- [1] Demirci U. B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. *Fuel Cells* **2010**, 10 (3), 335.  
[2] Симагина В.И., Нецкина О.В., Комова О.В., Одегова Г.В., Кочубей Д.И., Ищенко А.В. *Кинетика и катализ* **2008**, 49 (4), 592.

## **Новые каталитические процессы получения базовых масел**

Цветков О.Н., Алексеенко Л.Н., Школьников В.М.

*ОАО «ВНИИ НП», Авиамоторная, 6, Москва  
raom@rambler.ru*

В XXI век мировое производство смазочных масел,  $\approx 38$  млн. т/год, вошло с мощно развивающимися каталитическими процессами получения базовых масел. На этом фоне российские наука и технологии смазочных масел недостаточно динамичны. Интегрированный облик сегодняшнего производства базовых масел общей мощностью с учётом износа оборудования примерно 3000 тыс. т/год характеризуется девятью действующими маслблоками, на четырёх из которых наличествуют каталитические процессы гидроочистки, на одном – производство масел III группы, 25 тыс. т/год, а также небольшой установкой поли- $\alpha$ -олефиновых масел. В научном портфеле ВНИИ НП имеются каталитические процессы получения базовых масел II-IV групп, которые могут рассматриваться российскими нефтяными компаниями как альтернативы предложениям зарубежных компаний. В процессах получения нефтяных масел II и III групп используются новейшие катализаторы, прошедшие опытное и промышленное апробирование, в синтезе масел IV группы используется технология, обеспечивающая качество поли- $\alpha$ -олефиновых масел на уровне зарубежных аналогов.



## **Боратсодержащий оксид алюминия как эффективная основа полифункциональных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза моторных топлив**

Лавренов А.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
lavr@ihcp.oscsbras.ru*

В промышленной практике в качестве кислотных носителей для полифункциональных катализаторов широкое распространение имеют системы на основе анион-модифицированного оксида алюминия. В роли анионных модификаторов используются галоидные и сульфатные соединения, кислородные соединения фосфора, вольфрама и бора. Выделяя соединения бора среди других для анионного модифицирования оксида алюминия можно отметить, что по сравнению с галоген- и сульфатсодержащим  $Al_2O_3$  система  $B_2O_3-Al_2O_3$  отличается высокой стабильностью в гидротермальных условиях, окислительных и восстановительных средах. Средний уровень бренстедовской кислотности и практически полное отсутствие льюисовских кислотных центров позволяют эффективно использовать  $B_2O_3-Al_2O_3$  в качестве катализатора реакций алкилирования, дегидратации спиртов, изомеризации алкенов, крекинга растительного масла. В качестве носителя  $B_2O_3-Al_2O_3$  находит применение для получения катализаторов метатезиса алкенов, гидроочистки различных нефтяных фракций.

Данная работа посвящена использованию  $B_2O_3-Al_2O_3$  для олигомеризации бутенов, а также конструированию на его основе полифункциональных катализаторов, содержащих металлы или оксиды металлов VI-VIII групп, для новых процессов олигомеризации этилена, одностадийного получения пропилена из этилена, переработки растительного масла в компоненты дизельного топлива, гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

## **Новый этап развития технологий переработки тяжелого углеводородного сырья**

Кадиев Х.М.

*Институт нефтехимического синтеза РАН,  
Ленинский проспект, дом 29, ГПС-1, 119991, Москва  
kadiev@ips.ac.ru*

Эволюционному развитию схем и технологий процессов переработки глубокой нефти всегда способствовало появление принципиально новых научных идей и их внедрение с применением новых технических приемов для реализации эффекта, заложенного в этих идеях, что, безусловно, приводило к крупному прогрессу в науке и технике. Как правило, сырьевые ресурсы и потребность рынка в номенклатуре и качестве получаемых продуктов определяют экономически целесообразную глубину и комплексность переработки тяжелого нефтяного сырья различного происхождения.

В докладе рассмотрены наиболее развитые методы переработки тяжелого углеводородного сырья и их роль в углублении переработки нефти. Отмечено, что оптимальная глубина переработки нефти и выбор процессов переработки тяжелых нефтяных остатков в значительной мере определяется спросом на рынке нефтепродуктов, ужесточающимися экологическими требованиями, необходимостью комплексной переработки нефтяного сырья как с максимальным извлечением из нефтей всех ценных компонентов.

Приведены различные схемы и показатели комплексов глубокой переработки нефти. Предложены варианты перспективных комбинированных установок комплексной переработки тяжелого нефтяного сырья на базе последних разработок с применением принципиально новой технологии, базирующейся на применении наноразмерных частиц катализатора, что позволяет обеспечить практически безостаточную переработку любых известных в промышленности нефтяных остатков.

## Интегрированные процессы для получения компонентов современных моторных топлив

Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>, Кирьянов Д.И.<sup>1</sup>, Затолокина Е.В.<sup>1</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет, Омск*  
*smolikov@ihcp.oscsbras.ru*

В настоящее время при характеристике автомобильных бензинов, наряду с октановым числом, на передний план выступают качественные показатели – пониженное содержание ароматических углеводородов (в т.ч. бензола), увеличение доли углеводородов изомерного строения, улучшающих октановые характеристики головной, легко испаряемой фракции бензина [1]. Добиться улучшения качественных показателей в нужном направлении возможно путем перегруппировки углеводородного состава по следующим вариантам: изомеризацией головной фракции нк÷70°С прямогонного бензина; гидроизомеризацией бензолсодержащей фракции (нк÷85°С) риформата; селективным гидрокрекингом н-парафиновых углеводородов в риформинг-бензине (изомеризате); комбинированием процессов изомеризации (гидроизомеризации, риформинга) с селективным гидрокрекингом непревращенных низкооктановых н-парафинов.

Интегрирование процессов получения высокооктановых компонентов бензинов в общую технологическую цепочку с существующими заводскими технологиями переработки прямогонных бензиновых фракций дает ряд преимуществ: уменьшается содержание ароматических углеводородов; практически полностью удаляется бензол; возрастают октановые числа продуктов; газовые продукты селективного гидрокрекинга н-парафинов на 90÷92 % состоят из пропана и бутана, которые являются ценными продуктами, в т.ч. для производства моторных топлив.

Литература:

[1] Постановление Правительства РФ от 27.02.2008 г. №118 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

## **Особенности формирования и распределения активных фаз в клиноптилолите при нанесении гетерополикислот и их связь с его активностью при крекинге парафинов**

Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Жамбакин Д.К.,  
Дюсебаев Х.А., Нагманова Р.А., Аппазов Н.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,  
ул. Уалиханова, 106, 050010, Алматы, Казахстан  
kkairati@mail.ru*

При ступенчатом модифицировании сначала минеральной кислотой затем гетерополикислотой, дисперсность частиц  $PW_{12}$ -ГПК на поверхности клиноптилолита высокие, при этом слоистые структуры НКл покрываются равномерно распределенными и прочносвязанными с поверхностью клиноптилолита агломератами  $PW_{12}$ -ГПК. Детальное изучение поверхности цеолита методом ПЭМ ВР показал образования устойчивых структур кластеров, которые частично внедрены в объем цеолита. Размеры этих кластеров составляют 1-2 нанометров и они доступны для реагирующих веществ. Считается, что при нанесении и в результате прокалывания катализатора достигается перевод  $PW_{12}$ -ГПК в высокодисперсное состояние, при котором у частиц  $PW_{12}$ -ГПК появляются особые адсорбционные и каталитические свойства.

Очевидно, что возникновения наноструктур и наличие большого количества сильных кислотных центров ведут к усилению крекирующей активности катализатора 10%  $PW_{12}$ -ГПК/НКл при крекинге парафинов. Об этом свидетельствуют результаты испытания катализаторов серий  $PW_{12}$ -ГПК/НКл при крекинге технического твердого парафина [1].

### Литература:

Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. Катализ в промышленности. 2010, № 6, С.23-28.

## Олигомеризация децена-1 в присутствии катализаторов на основе мезопористых молекулярных сит

Максимов А.Л.<sup>1</sup>, Куликов А.Б.<sup>1</sup>, Вилесов А.С.<sup>1</sup>, Галкина Е.В.<sup>1</sup>,  
Остроумова В.А.<sup>2</sup>, Баранова С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва  
akulikov@ips.ac.ru*

Поли- $\alpha$ -олефиновые масла (ПАОМ), представляющие собой высококачественные смазочные материалы, получают олигомеризацией высших  $\alpha$ -олефинов нормального строения в присутствии гомогенных или гетерогенных кислотных катализаторов с оптимальным сочетанием кислотных и структурных характеристик [1].

В работе в качестве катализаторов олигомеризации децена-1 в стационарном и проточном режимах были исследованы системы на основе мезопористых оксидов кремния, алюминия и алюмосиликатов различных типов, модифицированных хлоридом алюминия, солями хрома или перфторированного сополимера с сульфогруппами марки фторопласт Ф-4СФ.

Установлена значительная активность данных каталитических систем в олигомеризации децена-1. Приведены конверсия олефина и распределение продуктов олигомеризации в зависимости от выбранного носителя и активного компонента катализатора.

Для полученных смесей олигомеров определены вязкость при различных температурах, индекс вязкости, плотность продукта и температура застывания.

Литература:

[1] Pei-Shing E. Dai, Sanderson J.R., Knifton J.F.// *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, 84, 1701.

## **Высокоэффективные катализаторы превращения ненасыщенных углеводородов на основе катионных комплексов палладия и эфирата трифторида бора**

Суслов Д.С., Быков М.В., Белова М.В., Ткач В.С.

*Иркутский государственный университет, Иркутск  
suslov@chem.isu.ru*

Катализаторы на основе бис(ацетилацетонато) палладия и эфирата трифторида бора, в том числе модифицированные соединениями трехвалентного фосфора, обладают большим потенциалом в превращении ненасыщенных углеводородов. Свою эффективность, характеризующую высокой селективностью и конверсией исходных субстратов в целевые продукты, они проявили в процессах позиционной изомеризации  $\alpha$ -алкенов, теломеризации диенов со вторичными аминами, димеризации стирола, полимеризации норборнена и его производных.

В данном докладе обсуждаются результаты исследований, связанных с разработкой нового поколения высокоэффективных каталитических систем на основе катионных комплексов палладия состава  $[(acac)Pd(L^1)(L^2)]BF_4$  или  $[(acac)Pd(L^*L)]BF_4$  и эфирата трифторида бора (где  $L^1=L^2$  или  $PPh_3$ ,  $L^2 = PCy_3$ ,  $P(i-Pr)_3$ ,  $PBu_3$ ,  $HNEt_2$ ,  $HNBu_2$ ,  $HNOct_2$ , морфолин;  $L^*L=dpppp$ ,  $dppb$ ,  $dppf$ ,  $phen$ ,  $bipy$ ) для реакций теломеризации бутадиена со вторичными аминами, селективной димеризации винилароматических углеводородов, аддитивной полимеризации норборнена и его производных

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

## Цеолитные катализаторы в димеризации и олигомеризации олефинов

Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа  
ngg-ink@mail.ru*

Известна способность цеолитов к превращению олефинов в более высокомолекулярные соединения, являющиеся ценными нефтехимическими продуктами - компонентами топлив и смазочных масел, пластификаторов, смол, герметиков, клеев. Основная часть публикаций, посвященных применению цеолитных катализаторов в олигомеризации олефинов, относится к низкомолекулярным углеводородам. Олигомеризацию высших линейных, циклических и ароматических олефинов в присутствии цеолитов практически не изучали.

В Институте нефтехимии и катализа РАН разрабатываются новые способы получения димеров и олигомеров различных олефинов, основанные на использовании цеолитных катализаторов. Достоинства этих разработок заключаются в малостадийности; высокой селективности образования продуктов реакции; возможности регулировать как химическую структуру олигомеров, так и их молекулярную массу; экологической безопасности.

Разработаны эффективные способы получения линейных и циклических димеров стирола и его производных; олигомеров индена; димеров циклоолефинов с селективностью более 90% при конверсии мономеров, близкой к 100%. Установлена высокая активность цеолитных катализаторов с микро- и микро-мезопористой структурой в синтезе олигомеров высших линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_8$ -  $C_{14}$ . Разработаны методы, позволяющие регулировать молекулярно-массовое распределение олигомеров. В составе олигомеров представлены, в основном, соединения с нафтеновыми фрагментами и разветвленными алкильными цепями.

## Каталитические пакеты с пониженным содержанием Pd для ККС ГТУ малой мощности

Исмагилов З.Р.<sup>1,3</sup>, Яшник С.А.<sup>1</sup>, Шикина Н.В.<sup>1</sup>, Керженцев М.А.<sup>1</sup>,  
Загоруйко А.Н.<sup>1</sup>, Пармон В.Н.<sup>1</sup>, Фаворский О.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Центральный институт авиамоторостроения, Москва*

<sup>3</sup>*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,*

*Кемерово*

*zri@catalysis.ru*

В рамках развития малой энергетики и создания автономных систем энергоснабжения особое внимание уделяется разработке газотурбинных установок малой мощности (ГТУ), оснащенных каталитическими камерами сгорания (ККС) [1].

Специально для использования в ККС нами были разработаны два типа катализаторов [2]: 1) на основе благородных металлов с содержанием Pd не более 2 мас.%, имеющий низкую температуру зажигания метана, и 2) на основе оксидов марганца и гексаалюминатов с высокой термостабильностью.

Проведено математическое моделирование процесса сжигания метана в ККС ГТУ при использовании разработанных катализаторов. Предложен дизайн одно-, двух- и трехступенчатых каталитических пакетов (КП) [3,4]. Показано, что наиболее эффективным является трехступенчатый КП включающий слой высокоактивного Pd-Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора на входе, основного термостабильного катализатора на основе гексаалюмината Mn и тонкий слой Pd-Mn-La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора на выходе из камеры сгорания.

Выполнены испытания КП на натурном стенде в ЦИАМ с загрузкой 70 кг катализатора в ККС. Пакет обеспечивает высокую эффективность сжигания метана: >99,97%, экологическую чистоту газового выброса: NO<sub>x</sub> < 1 ppm, CO < 10 ppm, HC < 10 ppm.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (грант №19-4)

[1] Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Фаворский О.Н., Белоконь А.А., Захаров В.М. *Вестник РАН* **2007**, 77 (9), 819.

[2] Пат. РФ № 2372556, Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Яшник С.А., Пармон В.Н., Фаворский О.Н., Захаров В.М., Бранин Б.И. 10.11.2009.

[3] Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., et.al. *Catal.Today* **2009**, 147,237.

[4] Ismagilov R.Z., Shikina N.V., Yashnik S.A., et. al. *Catal. Today* **2010**, 155,35.



## Каталитическая переработка диметилового эфира в углеводороды

Кулумбегов Р.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.

*Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
РАН, Ленинский проспект, 29, 119991, Москва  
kulumbegov@ips.ac.ru*

Одним из наиболее перспективных способов переработки природного газа является синтез диметилового эфира (ДМЭ) с последующим его превращением в ценные углеводороды. В настоящей работе обобщены результаты, полученные в лаборатории каталитического синтеза и нефтехимических процессов ИНХС РАН, в области создания новых процессов получения углеводородов из ДМЭ с использованием цеолитных катализаторов. Показано, что изменяя условия процесса и модифицируя катализатор, реакцию превращения ДМЭ можно направить или в сторону получения низших олефинов или в сторону получения жидких углеводородов. При модифицировании цеолитного катализатора металлами II-IV группы периодической системы, основными продуктами конверсии ДМЭ являются этилен и пропилен (суммарная селективность  $\approx 75$  % мас.). Повышение давления до 5-10 МПа и модифицирование цеолитного катализатора металлами VIII группы периодической системы, приводит к преимущественному образованию жидких углеводородов. Причем, изменяя технологические параметры можно получать как высокооктановые компоненты моторного топлива, так и прямогонный бензин. Жидкие продукты характеризуются низким содержанием ароматических углеводородов  $\leq 22$ % мас. и высоким содержанием изо-парафинов  $\approx 60$ % мас.

Литература:

[1] Н.В. Колесниченко, О.В. Яшина, Н.А. Маркова, Е.Н. Бирюкова, Т.И. Горяинова, Р.В. Кулумбегов, С.Н. Хаджиев, Л.Е. Китаев, В.В. Ющенко. Конверсия диметилового эфира в олефины C2-C4 на цеолитных катализаторах // Нефтехимия, 2009. Т.49, № 1. С. 1-5.

## **Каталитические свойства композитов щелочной металл - W – Mn - SiO<sub>2</sub> в окислительных превращениях метана**

Локтев А.С.<sup>1</sup>, Дедов А.Г.<sup>1</sup>, Нипан Г.Д.<sup>2</sup>, Кецко В.А.<sup>2</sup>,  
Пархоменко К.В.<sup>3</sup>, Тюняев А.А.<sup>1</sup>, Моисеев И.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Российский государственный университет нефти и газа,  
Ленинский пр., 65, Москва*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии РАН, Ленинский  
пр. 31, Москва*

<sup>3</sup>*Лаборатория материалов, поверхностей и процессов для  
катализа, Страсбургский университет, Страсбург, Франция  
genchem@gubkin.ru*

Изучено влияние способа получения, фазового и химического состава композитов Me-W-Mn-SiO<sub>2</sub> (Me-Li,Na,Rb,Cs) на их каталитические свойства в окислительных превращениях метана. Показано, что твердофазный метод синтеза является наиболее целесообразным с технологической точки зрения и обеспечивает более высокий выход продуктов конденсации метана. Установлено, что полученные данным способом катализаторы позволяют достигать выхода этилена 15-16% в расчете на пропущенный метан.

Установлено, что методика синтеза тождественных по химическому составу композитов Na-W-Mn-SiO<sub>2</sub> влияет на фазовый состав соединений, формирующихся в составе силикатной матрицы, тогда как фазовый состав силикатной матрицы этих композитов не зависят от способа синтеза. Частичная или полная замена ионов натрия на ионы лития изменяет фазовый состав силикатной матрицы, тогда как замена ионов натрия на ионы рубидия нивелирует влияние ионов лития.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 10-03-00582-а, Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и программой «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», проект 9762.

## Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора Фишера–Тропша

Мордкович В.З.<sup>1,2</sup>, Ермолаев В.С.<sup>1,2</sup>, Ермолаев И.С.<sup>1</sup>,  
Митберг Э.Б.<sup>1</sup>, Синева Л.В.<sup>1</sup>, Соломоник И.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Троицк*

<sup>2</sup>*ООО «ИНФРА Технологии», Москва  
mordkovich@tisnum.ru*

Общепризнано, что производительность реакции Фишера–Тропша является одним из ключевых параметров, определяющих экономическую целесообразность всей цепочки получения синтетического топлива.

В настоящей работе представлены результаты исследования, посвященного достижению производительности втрое превышающей промышленно-реализованные, т.е. свыше 300 г/(л×ч) в гранулированном неподвижном слое. Составными частями исследования были: (а) математическое моделирование реакции, тепло- и массопереноса в слое катализатора; (б) определение условий достижения высокой производительности, включая требования к катализатору, к реактору и оптимальные величины давления и температуры процесса; (в) разработку и лабораторное тестирование гранулированного катализатора; (г) создание и запуск опытной установки по получению синтетических жидких углеводородов из природного газа.

Испытания разработанного в соответствии с рекомендациями математической модели катализатора, состав и метод получения которого описаны в [2, 3], позволили получить производительность гранулированного слоя свыше 360 г/(л×ч). Результаты подтверждены независимыми испытаниями.

На базе проведенных исследований создана и введена в строй в 2010 г опытная установка по получению синтетических жидких углеводородов из природного газа мощностью до 20 л/сутки.

Литература:

[1] РСТ/RU2010/000323, 2010.

[2] РСТ/RU2010/000429, 2010.

## Катализаторы для мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа из спиртов

Снытников П.В.<sup>1,2,3</sup>, Бадмаев С.Д.<sup>1,2</sup>, Потемкин Д.И.<sup>1,2</sup>,  
Зырянова М.М.<sup>1,2</sup>, Веняминов С.А.<sup>1</sup>, Беляев В.Д.<sup>1,2</sup>, Семин Г.Л.<sup>1</sup>,  
Собянин В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

<sup>3</sup>*ООО «УНИКАТ», Новосибирск*

*pvsnyt@catalysis.ru*

Разработка технологий водородной энергетики с применением новых и возобновляемых источников энергии и в частности их реализация в виде мобильных энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ) малой мощности остается одним из приоритетных направлений энергосбережения. До настоящего времени большая часть полученных результатов относится к энергоустановкам в состав которых входит топливный процессор, способный работать только на одном виде топлива. При переходе на другой тип сырья необходима полная замена всего устройства, что, учитывая достаточно серьезную интеграцию с батареей топливных элементов, влечет за собой, по сути, замену всей энергоустановки, являясь серьезным сдерживающим фактором для их широкого распространения.

В работе представлены результаты по исследованию медьсодержащих катализаторов (преимущественно на основе оксидных медно-цериевых систем), способных проводить в одинаковых реакционных условиях конверсию синтетического (метанол) и возобновляемого (биоэтанол) сырья в водородсодержащий газ с последующей его очисткой от СО до уровня, достаточного для применения с протонообменными мембранными ТЭ. Предложена концепция по разработке и созданию энергоустановки, интегрированной с мультитопливным процессором, позволяющим конвертировать различные типы топлив в рамках одного унифицированного устройства и технологии.

## Ионные жидкости в гетерогенном катализе

Романовский Б.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
bvromanovsky@mail.ru*

В последнее десятилетие ионные жидкости (ИЖ) – соли больших органических катионов, типа пиридиния, имидазолия и т.п., привлекают быстро растущий интерес для исследователей. Это связано не только с "зеленым" характером ИЖ как растворителей, но даже в большей степени с уникальной возможностью целенаправленного синтеза ИЖ, в наибольшей степени отвечающей конкретной химической задаче [1]. К настоящему времени с использованием ИЖ как растворителей осуществлено более 50 органических реакций, в основном – каталитических [2,3].

Между тем, применению в промышленных процессах ИЖ, препятствует, главным образом, их высокая стоимость, а также аномально высокие коэффициенты диффузии реагентов, что резко снижает эффективную скорость химического процесса. Чтобы обойти эти затруднения было предложено [4] наносить на поверхность инертных носителей, типа силикагеля, молекулярных сит, активированного угля и т.п. тонкие слои ИЖ. Имобилизацию её на носителе проводят путем либо простой физической адсорбции, либо химической прививки через реакцию между катионами ИЖ и функциональными группами поверхности, такими как силанольные или аминные. Таким образом многократно снижается не только расход ИЖ, но и заметно уменьшаются диффузионные затруднения.

В сообщении рассмотрено современное состояние и перспективы получения и применения каталитических материалов на основе иммобилизованных ИЖ.

Литература:

- [1] Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. *Ионные жидкости в ряду растворителей*. М., Изд-во МГУ, **2005**, 272 с.
- [2] Dyson P.J., Geldbach T.J. *Metal catalysed reactions in ionic liquids*. **2005**, The Netherlands, Springer, 246 pp.
- [3] Parvulescu V.I., Hardacre C. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2615.
- [4] Sasaki T., Zhong C., Tada M., Iwasawa Y., *Chem. Comm.*, **2005**, 2506.

## Гидролитическое гидрирование целлюлозы и гемицеллюлоз

Челдстрём М., Кумар Н., Мурзин Д.Ю.

*Университет Або Академи, Турку, Финляндия*  
*dmurzin@abo.fi*

Хотя концепция проведения гидролиза совместно с гидрированием была высказана еще Баландиным с сотрудниками, которые исследовали гидролитическое гидрирование целлюлозы и гемицеллюлозы на нанесенных Ru, Pd и Pt катализаторах в среде минеральных кислот, только в последнее время произошел настоящий ренессанс этой реакции, уже без использования разбавленных растворов кислот, а с применением только воды [1, 2]. Привлекательность этой реакции состоит в возможности переработки целлюлозы в одном реакторе, совмещая гидролиз и гидрирование при относительно невысоких температурах в водных средах в присутствии водорода.

В докладе будут рассмотрены данные по гидролитическому гидрированию целлюлозы и арабиногалактана на различных металлических катализаторах (Pt, Ru), нанесенных на кислотные и углеродные носители, обсуждены общая схема реакции и влияние разных параметров на активность и селективность. Для характеристики катализаторов были использованы измерения поверхности по адсорбции азота, рентгено-структурный анализ, адсорбция пиридина, определение дисперсности по хемосорбции CO, электронная микроскопия и твердотельный ЯМР. Анализ продуктов проводился методами жидкостной хроматографии, ГЖХ с масс спектроскопией, твердотельной микроэкстракции и гель-фильтрационной хроматографии.

Литература:

[1] Fukuoka, A.; Dhepe, P.L. *Chemical Record*, **2009**, 9, 224.

[2] Käldeström, M.; Kumar, N.; Murzin, D.Yu. *Catalysis Today* (в печати)  
[doi:10.1016/j.cattod.2010.12.048](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.048)

## **Интегрированный каталитический процесс получения жидких топлив из возобновляемого лигноцеллюлозного сырья**

Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Гришечко Л.И.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск  
bnk@icct.ru*

Отличительной особенностью разрабатываемого интегрированного процесса получения жидких биотоплив является предварительная сепарация сырья на полисахариды и низкомолекулярный лигнин и их последующая переработка с получением двух видов жидких биотоплив – углеводородных смесей и биоспиртов.

Осуществлен подбор оптимальных способов сепарации древесины на полисахариды и низкомолекулярный лигнин – селективное каталитическое окисление и неизобарный парокрекинг (взрывной автогидролиз).

Последующим кислотным гидролизом полисахаридов получены качественные растворы глюкозы, не содержащие пентозные сахара, ингибирующие процесс биотехнологического синтеза этанола, что позволяет увеличить выход спирта на 30–35 %.

Термопревращением низкомолекулярного лигнина в среде этанола под давлением получены жидкие углеводородные смеси, выход которых возрастает при уменьшении степени конденсации лигнина.

Степень конверсии всех образцов лигнинов достигала максимальных значений при 400 °С. Она варьировалась от 42,5 до 60,7 % мас., а выход экстрагированных спиртом продуктов от 9,6 до 20,6 % мас. в зависимости от природы лигнинов. Согласно данным хромато-масс спектроскопии, жидкие продукты терморастворения лигнина обогащены фенолами и продуктами их алкилирования спиртом. Наиболее высокую реакционную способность в реакциях алкилирования этанолом проявляют продукты терморастворения щелочного лигнина, а наименьшую – продукты терморастворения уксуснокислотного лигнина.

## Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел

Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А.,  
Данюшевский В.Я., Флид В.Р.

*Московская государственная академия тонкой химической  
технологии им. М.В. Ломоносова, Москва  
ayb@go.ru*

В докладе рассматривается состояние проблемы получения моторных топлив из возобновляемого сырья путем каталитической переработки непищевых растительных масел. Наиболее перспективным представляется гидролиз таких масел до жирных кислот и последующая их каталитическая деоксигенация с образованием парафинов топливного состава.

Деоксигенация жирных кислот в присутствии палладиевых катализаторов включает следующие основные реакции: декарбонилирование, декарбоксилирование и гидрирование до парафинов, сопровождаемые превращением кислот в кетоны. Показано, что в продуктах реакции присутствует муравьиная кислота (ЯМР<sup>1</sup>H) [1], а в качестве промежуточных соединений – олефины (ГЖХ). Эти данные позволяют предположить, что в координационной сфере палладия происходит разрыв С-СООН связи в молекуле кислоты с образованием НСООН (и/или ее фрагмента, связанного с Pd) и соответствующего олефина. В зависимости от условий реакции НСООН или ее фрагмент разлагаются на СО и Н<sub>2</sub>O или СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>. Олефин далее восстанавливается водородом до парафина.

Методом DFT выполнено моделирование реакций декарбонилирования и декарбоксилирования. Показано, что лимитирующей стадией является разрыв связи С-С с образованием фрагмента Pd-СООН ( $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 17,9$  ккал/моль), распад которого приводит к СО или СО<sub>2</sub>. Результаты моделирования подтверждают экспериментальные данные о существенном увеличении вклада декарбонилирования в присутствии молекулярного водорода.

Литература:

[1] Berenblyum A.S. et al. *Petroleum Chemistry* **2010**, 50(4), 305.



## **Новые мембранные и каталитические технологии для кондиционирования и переработки биогаза**

Тепляков В.В., Цодиков М.В., Шалыгин М.Г., Хотимский В.С.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
(ИНХС РАН), Москва  
tepl@ips.ac.ru*

Актуальность работы связана с общей мировой тенденцией - сокращением запасов традиционных источников энергии, таких как нефть, уголь, газ и горючие сланцы. В связи с этим особое внимание уделяется разработкам малоэнергоемких технологий получения возобновляемых энергоресурсов, одним из примеров которых является сочетание биологической деструкции органических отходов (биомассы) с последующим разделением или каталитической переработкой полученных газовых смесей с помощью эффективных процессов извлечения и трансформации энергоносителей. В работе представлены оба маршрута переработки биогаза: (1) мембранно-абсорбционный метод кондиционирования биогаза, сочетающий достоинства абсорбционного и мембранного методов разделения с получением метана чистотой > 95%, что практически в 1,5-2 раза увеличивает энергосодержание биотоплива; и (2) мембранно-каталитические процессы сухого риформинга метана, когда возможно использование биогаза как сырья для получения синтез-газа с применением сложно-оксидных металл-содержащих катализаторов, нанесенных на внутреннюю поверхность пор керамических мембран.

Уникальность новых технологий заключается в малом энергопотреблении и возможности легкого масштабирования реакторного оборудования. В случае мембранных процессов проведено математическое моделирование разделительной системы, найдены оптимальные значения операционных параметров, разработана и создана демонстрационная мембранно-абсорбционная разделительная установка производительностью 100 м<sup>3</sup>/сутки по входному биогазу.

## Гидродебензилирование в присутствии Pd/C – ключевая стадия синтеза 2,4,6,8,10,12-гексанитро- 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

Симакова И.Л., Пармон В.Н.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
simakova@catalysis.ru*

В области химии высокоэнергетичных материалов огромное внимание уделяется изучению свойств и поиску эффективных методов синтеза каркасного полинитрамина 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ГАВ). Традиционно синтез ГАВ включает в себя стадию сборки полициклического каркаса гексабензилгексаазаизовюрцитана (ГБ), замену бензильных групп при атомах азота на ацетильные и формильные группы (синтез 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ТАДФ)) и последующее нитрование полученного предшественника, приводящее к образованию целевого продукта.

Целью данного исследования является изучение ключевой каталитической стадии, включающей реакции гидродебензилирования-ацилирования ГБ в присутствии металлов платиновой группы.

В ходе исследования установлены особенности протекания реакции гидродебензилирования ГБ на Pd/C катализаторе [1]. Показано, что дезактивация Pd/C катализатора происходит на первой стадии гидродебензилирования-ацетилирования. Изучено влияние природы растворителя, загрузок реагентов, катализатора и сокатализатора, а также давления водорода и температуры реакции на общие закономерности процесса и выход целевого продукта. Найденные особенности протекания реакции позволили оптимизировать состав активной фазы каталитической системы, повысить ее стабильность путем введения в палладийсодержащий катализатор эффективного стабилизирующего элемента.

Литература:

[1] Коскин А.П., Симакова И.Л., Пармон В.Н. Особенности реакции восстановительного дебензилирования гексабензилгексаазаизовюрцитана – ключевой стадии синтеза полициклического нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана. *Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, 12, 2290.

## Каталитическая трансформация биоспиртов (этанол, бутанол, глицерин) в полезные химические продукты

Брей В.В., Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Сонцев В.М.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев,  
Украина  
brei@ukr.net*

Высокий уровень мирового производства этанола и глицерина позволяет рассматривать их в качестве возобновляемого ресурса для получения таких полезных продуктов, как сложные эфиры, уксусная кислота, ацетали, гликоли и др. В сообщении излагаются результаты по прямому синтезу этилацетата, уксусной кислоты и диэтилацетата из этанола, бутилбутирата и высокооктанового алкилата из бутанола и 1,2-пропандиола из глицерина.

В одностадийном синтезе этилацетата из этанола на  $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторе получен выход эфира  $\sim 8$  ммоль/(г<sub>кат</sub>ч) с 99% селективностью при 50-60% конверсии спирта [1].

Предложен способ получения уксусной кислоты из этанольно-водных растворов с выходом кислоты 7-9 ммоль/(г<sub>кат</sub>ч) при 70% конверсии этанола [2]. Процесс идет с выделением водорода.

Показано, что высокий выход бутилбутирата (10 ммоль/г<sub>кат</sub>ч, S=90%) при 60% конверсии н-бутанола достигается на  $\text{Cu-Pd/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторе (240°C, 0.5 МПа).

Предложен способ получения высокооктанового алкилата  $i\text{-C}_8$  из изобутан-изобутанольной смеси на кислотных катализаторах [3].

Изучено стадийное превращение глицерин – гидроксиацетон - 1,2-пропандиол в двухконтурном реакторе. Показано, что на  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  катализаторе выход гликоля составляет 8 ммоль/(г<sub>кат</sub> ч) при 100% конверсии глицерина.

Литература:

- [1] Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Брей В.В. *Укр.хим.журн.* 2008, 74, 78.
- [2] Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Брей В.В. *Доклады НАН Украины*, 2010, №10, 138.
- [3] Брей В.В., Шаранда М.Е., Криль А.А., Стрелко В.В. *Доклады НАН Украины*, 2008, № 3, 128.

**Проблемы и перспективы развития  
инновационных технологий в ОАО  
«Нижекамскнефтехим»**

Гильманов Х.Х.<sup>1</sup>, Ламберов А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ОАО «Нижекамскнефтехим», Нижнекамск*

<sup>2</sup>*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань  
GilmanovHH@nknh.ru*

В докладе рассматриваются перспективы развития инновационных технологий в ОАО «Нижекамскнефтехим». Из большого ряда тем НИОКР последних лет выделены именно инновационные технологии, и на ряде примеров проанализированы их развитие и промышленная реализация. Кратко проанализированы основные участники рынка инновационных технологий, отмечено увеличение участия академических институтов (Институт Катализа СО РАН им. Г.К. Борескова) в разработку НИОКР и внедрение собственных разработок катализаторов. На примере сотрудничества Казанского (Приволжского) федерального университета и ОАО «Нижекамскнефтехим» показаны положительные аспекты интеграции университетской науки и научно-технических служб объединения. Кратко отмечены проблемы развития инновационных разработок в университетах и эффективность политики государства в развитии инновационной экономики.

## Углекислотная конверсия попутного газа на цеолитсодержащих катализаторах

Иткулова Ш.С., Закумбаева Г.Д.

*Институт органического катализа и электрохимии  
им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан  
itkulova@nursat.kz*

Проблема утилизации попутных нефтяных газов (ПНГ) является крайне актуальной для таких стран как Россия и Казахстан, которые относятся к мировым лидерам по объему выбросов, образующихся в результате сжигания ПНГ при нефтедобыче. К перспективным путям переработки ПНГ относится их углекислотная и пароуглекислотная конверсия с получением синтез-газа при условии создания эффективных коксоустойчивых катализаторов.

В работе приведены данные по синтезу и испытанию новых цеолитсодержащих  $\text{Co-M/Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в углекислотном и пароуглекислотном риформинге ПНГ с нефтяного месторождения Западного Казахстана. Процесс осуществляется в проточной установке при атмосферном давлении, отношении ПНГ/ $\text{CO}_2=1/1$ , варьировании температуры и объемной скорости в пределах 300-800°C и 1000-6000 ч<sup>-1</sup> соответственно. Добавка паров воды при пароуглекислотном риформинге ПНГ составляет 10 об.%.

Показано, что катализаторы проявляют высокую активность и селективность в процессе переработки исходного сырья с образованием синтез-газа. Определены оптимальные условия риформинга попутного газа. В зависимости от природы катализатора полная конверсия углеводородов  $\text{C}_{3+}$  происходит при 550-800°C. Степень конверсии метана составляет 91.3-98.8% при 800°C. Соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в синтез-газе колеблется в пределах 1.0-1.4. Основное достоинство катализаторов заключается в их устойчивости к науглероживанию. Разработанные катализаторы утилизации ПНГ с получением синтез-газа могут быть рекомендованы для промышленного использования. Рассмотрен катализатор и технология производства экологически чистого моторного топлива из синтез-газа.

## Комбинированный риформинг метана и метанола на структурированных катализаторах

Соловьев С.А., Капран А.Ю., Губарени Е.В., Курилец Я.П., Орлик С.Н.

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, проспект Науки, 31, Киев, Украина  
soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua*

Процесс комбинированного риформинга метана (КРМ) является синергетической комбинацией парового,  $\text{CO}_2$ -риформинга и парциального окисления метана на одном катализаторе и может быть осуществлен в режиме, близком к автотермическому. Процесс считается перспективным для промышленного получения  $\text{H}_2$ , синтез-газа с заданным соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Сопряжение паровой и кислородной конверсии метанола перспективно при получении водорода, используемого для питания топливных элементов.

В процессе КРМ использовали катализаторы  $\text{Ni-M}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит объединяющие термическую стабильность и высокую активность в процессах паровой,  $\text{CO}_2$ -конверсии и парциальном окислении метана. Окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства поверхности регулировали введением добавок слабоосновных оксидов с невысоким редокс-потенциалом ( $\text{M}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3$ ). Это обеспечивает увеличение скорости взаимодействия углеродных фрагментов с активными формами кислорода поверхности с высокой диффузной подвижностью и кислородом кристаллической решетки, позволяет избежать отложений углерода на поверхности катализаторов. Кроме того, указанные оксиды увеличивают стабильность работы катализатора в присутствии кислорода, тогда как катализатор  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  без модифицирующих добавок не активен в процессе КРМ вследствие окисления  $\text{Ni}$  до  $\text{NiO}$ . Добавка  $\text{CeO}_2$  снижает вклад реакции водяного сдвига, за счет этого увеличивается выход по  $\text{CO}$ , появляется возможность уменьшить концентрацию  $\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для устойчивого осуществления процесса. При комбинированном риформинге метанола на структурированных катализаторах  $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит достигнут выход водорода ~ 80%.

## **Особенности паровой и воздушной конверсии метана на металлоточечных катализаторах**

Делендик К.И.<sup>1</sup>, Войтик О.Л.<sup>1</sup>, Быков Л.А.<sup>2</sup>, Барелко В.В.<sup>2</sup>,  
Быкова Н.В.<sup>2</sup>, Бризицкий О.Ф.<sup>3</sup>, Терентьев В.Я.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН  
Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

<sup>3</sup>*Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров  
delendik@itmo.by*

В работе представлены металлоточечные катализаторы с гальванически нанесенной активной фазой никеля и результаты их испытаний применительно к реакции паровой и воздушной конверсии метана. Опыты проведены в лабораторном реакторе на одиночной каталитической сетке. Время контакта сетки с реакционным потоком варьировалось в интервале 0,1-1 сек., температура процесса изменялась в диапазоне 600-800 С. Установлено, что выход водорода в режиме паровой конверсии метана достигает уровня 80%, в режиме воздушной конверсии метана - 30%. Проверка ресурсной характеристики каталитического элемента путем его пробега в реакционных условиях в течение 200 часов продемонстрировала устойчивую повторяемость исходных показателей.

Разработанные сеточные катализаторы характеризуются пониженной температурой активации процесса, высокой каталитической активностью; выгодно отличаются значительной термомеханической прочностью. Они могут быть использованы при создании блоков генерации водородсодержащего топлива для транспортных средств и автономных энергетических установок, с целью повышения их энергоэффективности и улучшения экологических характеристик.

## Каталитическое окисление токсичных органических соединений сточных вод

Сульман Э.М.<sup>1</sup>, Матвеева В.Г.<sup>1</sup>, Сульман М.Г.<sup>1</sup>, Бронштейн Л.М.<sup>2</sup>,  
Валецкий П.М.<sup>3</sup>, Долуда В.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Тверской государственной университет, Тверь*

<sup>2</sup>*Университет Индианы, США*

<sup>3</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*

*РАН, Москва*

*sulman@online.tver.ru*

В настоящее время вопросы экономии природных ресурсов и сохранения экологического равновесия между результатами антропогенной деятельности и окружающей средой имеют глобальное значение. Одну из наиболее высоких экологических нагрузок испытывают на себе водные ресурсы, причем все большее количество высокотоксичных соединений попадает в акватории водных бассейнов используемых человеком для хозяйственно-бытовых целей.

К одним из основных и наиболее опасных загрязнителей водных источников относятся фенол и его производные. Фенол и его гомологи являются трудно деструктурирующимися соединениями, ингибирующими биосинтез микроорганизмов, что значительно затрудняет самоочистку водных объектов. Каталитическая очистка сточных вод представляет собой селективный и почти безосадочный метод: фенол окисляется до диоксида углерода и воды. Грамотный выбор условий осуществления процесса (температура, давление, рН, продолжительность) и каталитической системы (металлы, носитель и его поверхностные характеристики) позволяет проводить процесс с максимальной эффективностью.

Целью данной работы стало создание эффективной технологии глубокой очистки сточных вод от фенолов с применением наноструктурированных металлосодержащих систем на основе сверхсшитого полистирола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы, контракт 14.740.11.0621.



**Окисление органических соединений серы  
в присутствии сэндвичевых пероксокомплексов  
ниобия**

Тараканова А.В., Рахманов Э.В., Чжун Синьянь, Акопян А.В.,  
Анисимов А.В.

*Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва  
sulfur45@mail.ru*

Сэндвичевые комплексы переходных металлов с лигандами, содержащими фрагменты циклопентадиена и его производных, обладают большой устойчивостью и способностью катализировать различные реакции с высокой селективностью. Нами были получены новые сэндвичевые инденильные пероксокомплексы ниобия, пригодные в качестве катализаторов окисления сероорганических соединений. Для синтеза инденильных пероксокомплексов ниобия использовались инден, 2-фенилinden, 1,2-(1-инденил)этан и 5,6-диметоксиинден. Были также получены индены, конденсированные с фрагментами краун-эфира, а также бензо-15-краун-6-эфира с альдегидной группой в ароматическом фрагменте. Сэндвичевые пероксокомплексы ниобия были использованы в качестве катализаторов пероксидного окисления метилфенилсульфида, бензотиофена и дибензотиофена, входящих в состав сернистых соединений нефтей. Комплексы с лигандами, представляющие несвязанные между собой инденильные фрагменты, ведут реакцию окисления до сульфоксида, а пероксокомплекс с бис(инденильным) лигандом, полученным из 1,2-(1-инденил)этана, катализирует реакцию до сульфона, что связано с жестким фиксированием в нем инденильных фрагментов. Строение пероксокомплексов и продуктов окисления устанавливалось методами спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (электроновспрыск).

## Биокаталитические процессы восстановления нефтезагрязненных почв и грунтов

Сваровская Л.И., Алтунина Л.К.

*Институт химии нефти СО РАН, Томск  
sli@ipc.tsc.ru*

При решении экологической проблемы восстановления почв, загрязненных углеводородами, биокаталитические (ферментативные) процессы, осуществляемые микроорганизмами, представляют определенный интерес. Экспериментальные исследования показали, что в загрязненной почве накапливается богатое сообщество углеводородоокисляющей микрофлоры, которая обеспечивает ее самоочищение. Среди микробов, активно окисляющих нефть, определены представители родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Actinomyces*, *Rhodococcus*, *Micrococcus* и многочисленная грибковая микрофлора. Учитывая, что в условиях внешней среды биодеструкция нефтепродуктов протекает медленно, нами разработан состав и концентрация минеральных субстратов, стимулирующих активность каталитических процессов почвенной или привнесенной микрофлоры.

Хроматографический анализ биodeградированной нефти показал снижение концентрации ациклических насыщенных углеводородов на 70-80 %. Максимальной деструкции подверглись тяжелые углеводороды  $nC_{20}$ - $nC_{31}$ . Из ароматических углеводородов максимальные изменения отмечены в области алкилнафталинов: деструкция метилнафталинов составила 100 %, диметилнафталинов – 78 % и триметилнафталинов – 52 %. При внесении азотистых и фосфатных субстратов в загрязненную почву, скорость биокаталитических процессов деструкции углеводородов повышается в 2-3 раза.

Экологические показатели численности и видового разнообразия углеводородоокисляющей группы микроорганизмов свидетельствуют о возможности применения экономически выгодной биотехнологии рекультивации загрязненных почв на основе активизации ферментативных процессов аборигенной микрофлоры.

**Фотокаталитическое окисление этанола под видимым светом на катализаторах CdS/ZnS/TiO<sub>2</sub>**

Козлова Е.А.<sup>1,2</sup>, Любина Т.П.<sup>1</sup>, Насалевич М.А.<sup>1,2</sup>, Воронцов А.В.<sup>1,2</sup>,  
Пармон В.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*  
*kozlova@catalysis.ru*

В настоящее время остро стоит проблема очистки воды и воздуха от различных загрязнений. В качестве метода очистки широкое распространение получил фотокатализ на полупроводниках. При фотокаталитическом способе очистки в большинстве случаев используется диоксид титана. Основным недостатком TiO<sub>2</sub> является его активность под действием только ближнего УФ света. Наиболее стабильным, демонстрирующим высокую эффективность в видимой области спектра катализатором является сульфид кадмия (CdS) с энергией запрещенной зоны около 2,4 эВ. Было бы интересно объединить положительные свойства диоксида титана (фотоустойчивость с высоким квантовым выходом в УФ-диапазоне) и сульфида кадмия (высокая фотокаталитическая активность под видимым светом) в фотокаталитических системах CdS/TiO<sub>2</sub>. Также интересна комбинация сульфида кадмия с сульфидом цинка, поскольку эти два вещества образуют твердые растворы, что позволяет варьировать ширину запрещенной зоны композита.

Целью данной работы являлось детальное изучение процессов фотокаталитического окисления этилового спирта на поверхности полупроводниковых композитов ZnS/CdS и ZnS/CdS/TiO<sub>2</sub> и установление возможности увеличения эффективности таких реакций. Было найдено оптимальное соотношение компонентов в данных системах, рассчитан квантовый выход в реакции окисления этанола под видимым светом ( $\lambda > 410$  нм). Катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

## **Получение этилена и пропилена каталитическим пиролизом хлористого метила, полученного из природного газа**

Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Епихина С.В., Мурашова О.П.

*ООО Научно – исследовательский инженерный центр «Синтез»,  
Москва  
yurytreger@gmail.com*

Низшие олефины – этилен и пропилен – являются одними из наиболее крупнотоннажных сырьевых продуктов в химической и нефтехимической промышленности, потребность в которых стабильно возрастает. В этих условиях важной является возможность использования для их получения природного газа.

Окислительным хлорированием метана в интервале температур 320-420°C на катализаторе, содержащем  $\text{CuCl}_2$  получается хлористый метил. Селективность образования хлористого метила в сумме хлорметанов составляет 90%; выход оксидов углерода ~7%.

Исследования процесса пиролиза хлористого метила проводились на катализаторе "SAPO-34" при температурах 400 – 500°C, и временах контакта 1,6 – 6,4 с. Суммарная селективность образования этилена и пропилена в оптимальных условиях составляет ~ 80%.

Катализатор "SAPO-34" в процессе конверсии хлористого метила постепенно теряет активность вследствие зауглероживания. Показано, что катализатор "SAPO-34" после 2 часов работы катализатора подвергается регенерации в токе воздуха при температуре 550°C в течение 90 мин. с полным восстановлением активности.

Полное использование хлористого водорода, образовавшегося на стадии пиролиза, в процессе окислительного хлорирования метана позволяет создать технологическую схему, сбалансированную по хлору.

## Высокоэффективные палладиевые катализаторы на пироженном оксиде углерода с углеродным покрытием

Бумагин Н.А.<sup>1</sup>, Шаранда Л.Ф.<sup>2</sup>, Голицина Н.Е.<sup>2</sup>, Огенко В.М.<sup>2</sup>,  
Волков С.В.<sup>2</sup>, Голанцов Н.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев, Украина  
bna51@mail.ru*

Разработаны наноразмерные гетерогенные катализаторы со структурой “ядро-углеродная оболочка-палладий” для реакций кросс-сочетания и восстановления. В качестве “ядра” использован непористый оксид алюминия, синтезированный в водородно-кислородном пламени, с размером частиц 5-10 нм. Однородное углеродное покрытие получено путем ковалентной модификации поверхности  $Al_2O_3$  арилизоцианатом с последующим пиролизом. В основу метода последующей иммобилизации палладия положена идея, что при контакте с графитизированной поверхностью оксидной наночастицы в растворе комплексы Pd(0) взаимодействуют с  $\pi$ -электронной системой графита, теряют лиганды и хемосорбируются на его поверхности. Далее на этих адсорбированных атомах металла, служащих центрами кристаллизации, происходит образование кластеров палладия определённого размера. Полученные гибридные наноконпозиты, охарактеризованные физико-химическими методами, проявляют высокую каталитическую эффективность в реакциях Сузуки, Хека, Соногаширы и восстановления ненасыщенных соединений путем переноса водорода, легко регенерируются и не теряют своей активности при повторном использовании (до 8-10 раз в реакциях каждого типа). Практически важно, что новые катализаторы позволяют проводить каталитические реакции в водных средах, поскольку вода является идеальной заменой органических растворителей в процессах “Green Chemistry” благодаря своей доступности, дешевизне и экологической безопасности.

## Гидроаминометилирование высших алкенов с использованием метилформиата

Караханов Э.А., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Рунова Е.А.,  
Теренина М.В.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва  
runova@petrol.chem.msu.ru*

Одно из ведущих и динамически развивающихся направлений нефтехимического синтеза на сегодняшний день - производство продуктов с высокой добавленной стоимостью на основе высших олефинов, в частности - с участием монооксида углерода, например, гидроформилирование (оксо-синтез) и карбонилирование. Пристальное внимание исследователей привлекает процесс гидроаминометилирования олефинов, который представляет собой тандемную реакцию гидроформилирования и восстановительного аминирования образующихся альдегидов. Основная проблема при этом - сложность осуществления реакции против правила Марковникова и получение наиболее ценных продуктов - аминов нормального строения (n-алкиламинов).

В настоящее время особое место занимает проблема поиска альтернативных источников сырья, среди которых наибольшее внимание привлекают потенциальные источники группы C=O. Одно из ключевых мест среди соединений, способных заменить газообразный CO, занимает метилформиат, при каталитическом разложении которого образуется газовая смесь, состоящая главным образом из CO и H<sub>2</sub>

В работе подробно изучена реакция гидроаминометилирования терминальных алкенов в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе родия, рутения и кобальта, которые проявили высокую каталитическую активность при проведении реакции как с использованием синтез-газа, так и в его отсутствие – в среде метилформиата. Соответствующие амины получены с выходами около 50% и высокой селективностью по линейному продукту.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры России» на 2009-2013 годы. (направление «Химия высокомолекулярных соединений. Нефтехимия. Катализ» в рамках мероприятия 1.2.2. Программы)

## Окислительное гидроксילирование фенола закисью азота

Иванов Д.П., Пирютко Л.В., Панов Г.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
divan@catalysis.ru*

Дигидроксibenзолы (ДГБ) - одни из важнейших полупродуктов современной органической химии. Область их применения достаточно широка: от производства полимеров, стабилизаторов и красителей, до синтеза лекарственных и душистых веществ.

Окислительное гидроксילирование фенола закисью азота на железосодержащих цеолитных катализаторах открывает новый перспективный путь для разработки газофазного процесса получения гидрохинона и пирокатехина. Этот процесс может стать альтернативой существующим жидкофазным процессам, основанным на использовании пероксида водорода - термически нестабильного и относительно дорогого окислителя. К преимуществам газофазного процесса помимо более низкой стоимости и термической устойчивости  $N_2O$  можно отнести возможность ее рециркуляции, а также простоту регенерации и отделения катализатора от реакционной смеси.

В данной работе исследовано окисление фенола закисью азота. Изучено влияние реакционных условий на производительность по ДГБ, селективность и распределение изомеров. Разработан катализатор, обеспечивающий хорошую стабильность при достаточно высокой суммарной производительности по ДГБ (0.25 кг ДГБ/кг<sub>кт</sub> ч). В отличие от существующих жидкофазных процессов наблюдается более высокая селективность превращения окислителя в ДГБ (70-75% по сравнению с 50-70%). Окисление фенола с помощью  $N_2O$  приводит к образованию всех трех изомеров ДГБ, причем соотношение гидрохинон/пирокатехин в продуктах реакции достигает 1.4 против 1.0 в жидкофазных процессах. Доля резорцина во всех случаях мала 5-9%. Селективность превращения фенола в ДГБ близка к соответствующей селективности в процессах с использованием  $H_2O_2$  и составляет 80-86 %.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ. Грант 11-03-00427-а

## Парциальное окисление ароматических соединений закисью азота в сверхкритических условиях

Кустов А.Л., Коклин А.Е., Богдан В.И.

*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
kyst@list.ru*

Одним из новых направлений в современном катализе является проведение каталитических реакций в сверхкритических условиях. Сверхкритические флюиды имеют высокую по сравнению с газами плотность, растворяющую способность, теплопроводность и характеризуются повышенной по сравнению с жидкостью скоростью диффузии растворённых веществ, что весьма благотворно влияет на протекание гетерогенно-каталитических реакций [1-3].

В настоящей работе исследовались реакции прямого окисления ароматических соединений закисью азота в соответствующие фенолы в сверхкритических условиях на цеолитном катализаторе типа HZSM-5 в широком интервале давлений. Установлены основные кинетические закономерности реакции и факторы, влияющие на дезактивацию данного цеолитного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-07, а также ГК Минобрнауки N 14.740.11.0379 от 20.09.2010.

Литература:

- [1]. M.C. Clark, B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 2369.
- [2]. A. Baiker, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 453.
- [3]. J.A. Darr, M. Poliakoff., *Chem. Rev.* 1999, 99, 495.

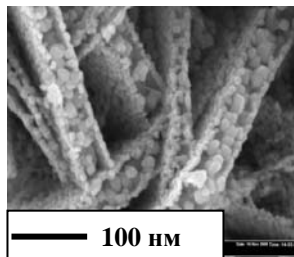
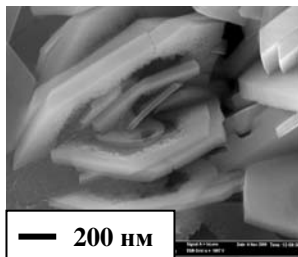


## Полиметаллические катализаторы глубокого окисления на основе СВС-интерметаллидов

Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И.

*Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения РАН, Черноголовка  
borsch@ism.ac.ru*

Нами разработан новый класс полиметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов со структурой типа металлов Ренея. Их прекурсорами являлись сложные интерметаллиды переходных металлов, в основном, второй половины 3d-ряда (Mn, Fe, Co, Ni и др.), синтезированные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Температура 80%-ной конверсии СО на этих катализаторах составляла 150-200°C, пропана – 250-300°C при относительной скорости газового потока  $1,2 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$  [1,2]. Удельная поверхность образцов достигала  $43 \text{ м}^2/\text{г}$ . На поверхности наиболее активных и стабильных образцов обнаружена наноструктура из шестигранных пластин толщиной  $\leq 100 \text{ нм}$  и диаметром 1-1,5 мкм, состоящих в свою очередь из гранул размером 20-30 нм и ориентированных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. Этот мотив повторяется для катализаторов различного состава.



[1] Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. *Доклады АН*, **2008**, т.419, №6, с. 775-777.

[2] Pugacheva E.V., Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I. *Int. J. SHS*, **2010**, V.19, No.1, pp. 65–69.

## Влияние дисперсности на активность нанопорошковых катализаторов гидроочистки

Федушак Т.А.<sup>1</sup>, Петренко Т.В.<sup>1</sup>, Канашевич Д.А.<sup>1</sup>,  
Восмериков А.В.<sup>1</sup>, Уймин М.А.<sup>2</sup>, Ермаков А.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии нефти СОРАН, проспект Академический, 4,  
634021, Томск*

<sup>2</sup>*Институт физики металлов УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18,  
ГСП-170, 620219, Екатеринбург  
zhmf@ipc.tsc.ru*

Массивные катализаторы гидроочистки с высоким содержанием активного компонента считаются наиболее перспективными для получения нефтяных топлив с ультранизким содержанием серы. В настоящей работе твердофазным способом, в одну стадию, были изготовлены наноразмерные каталитические композиты (НКК) из электровзрывных и газофазных нанопорошков (НП) металлов – Mo, W/Ni, Co; Ni(C), а также дисульфидов Mo и W после их механохимической активации (МА). Влияние дисперсности нанопорошковых компонентов на каталитическую активность НКК определяли по изменению величины остаточной серы в гидродесульфуризаторах дизельной фракции (ДФ). Установлено, что для НП Mo, W, Ni, Co размером 10-100 нм сульфидирование реализуется непосредственно в реакторе S-соединениями ДФ, причем, без стадии предварительного окисления. При увеличении времени МА компактных дисульфидов Mo или W (30-40 мкм) от 4 до 24 часов наблюдается уменьшение размера нанокристаллов S-фазы от 25 до 6-10 нм. При этом максимальную активность (содержание  $S_{ост.} < 10$  ppm) проявляют композиты размером 10-12 нм, для которых обнаружен дефицит намагниченности, возможно обусловленный переходом промотора в сульфидное состояние (для Ni – до 60%; для Co – до 30 %) вследствие реакции пересульфидирования в условиях МА. Показано, что для НКК с размером  $n_{cp} \leq 10$  нм модельная реакция десульфирования дибензтиофена протекает по гидрирующему маршруту – через последовательное образование тетрагидродибензтиофена и циклогексилбензола, а не крекинг C-S связи в кольце.

## Дизайн эффективных цирконоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов

Ивченко П.В.<sup>1</sup>, Нифантьев И.Э.<sup>1,2</sup>, Багров В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

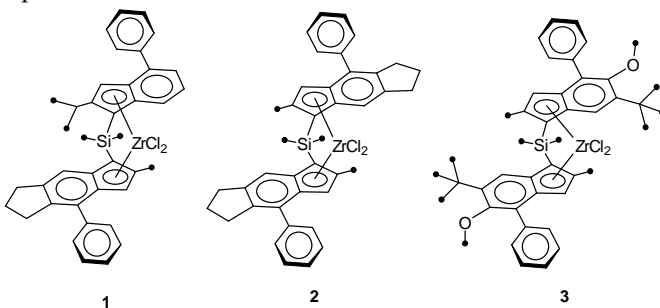
<sup>2</sup>ИНХС РАН, Ленинский проспект 29, Москва

*inpv@org.chem.msu.ru*

В докладе рассмотрены перспективы использования бис-инденильных *ansa*-комплексов Zr (IV) в качестве катализаторов стереорегулярной гомо- и сополимеризации алкенов.

При поиске структуры эффективного катализатора предложено учитывать влияние электронных эффектов заместителей и структурных фрагментов на стабильность ключевых интермедиатов процессов гомополимеризации пропилена и этилен-пропиленовой сополимеризации.

На примере новых структурных классов бис-инденильных комплексов (**1-3**) показано, что введение электронодонорных заместителей в инденильный фрагмент приводит к увеличению каталитической активности без изменения ( $\alpha$  - в ряде случаев - с улучшением) характеристик образующихся полимеров; некоторые из вновь полученных комплексов сохраняют высокую активность при суппортировании.



Эти факторы, с учетом разработанного стереоселективного метода синтеза **1-3**, позволяют рассматривать эти соединения в качестве потенциальных промышленных катализаторов производства изотактического полипропилена и этилен-пропиленовых эластомеров.

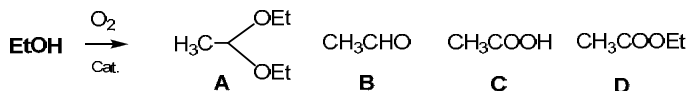
## Селективное окисление этанола молекулярным кислородом на твердых катализаторах

Колтунов К.Ю.<sup>1,2</sup>, Соболев В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск  
koltunov@catalysis.ru

В докладе представлены результаты систематического исследования селективных превращений этанола в условиях окисления молекулярным кислородом на твердых катализаторах различных типов ( $V_2O_5$ -TiO<sub>2</sub>, V-Mo-Te-O<sub>x</sub>, V-Mo-Nb-O<sub>x</sub>, V-Mo-Te-Nb-O<sub>x</sub>, K-Ni-Co-Fe-Bi-P-Mo-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, Au-TiO<sub>2</sub>, Au-SiO<sub>2</sub>, Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Реакции изучены в проточном газофазном режиме при атмосферном давлении. Показано, что в зависимости от выбранных условий (природа катализатора, температура, время контакта) возможна реализация высокоселективного превращения этанола в тот или иной продукт парциального окисления и сопутствующих превращений – в 1,1-диэтоксиэтан (**A**), ацетальдегид (**B**, выход >90%), уксусную кислоту (**C**, выход >90%) и этилацетат (**D**):



Научной задачей работы является раскрытие общих закономерностей реакционной способности этанола (спиртов) и установление механизма их окисления и сопутствующих реакций на поверхности катализаторов.

В практическом плане актуальность работы обусловлена быстро растущим производством биоспиртов, в первую очередь биоэтанола (общемировое производство более 50 млн. тонн в год), рассматриваемых в качестве перспективного возобновляемого сырья для получения полезных продуктов органического синтеза и создания новых «зеленых» малотоннажных технологий.

## Исследование процесса дегидрирования этанола в этилацетат

Семенов И.П.<sup>1</sup>, Меньщиков В.А.<sup>2</sup>

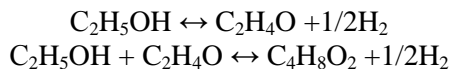
<sup>1</sup>МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>ООО «ВНИОС-НАУКА», Москва

*l\_goldstein@hotmail.com*

Изучался процесс получения этилацетата путем каталитического дегидрирования этанола. Процесс является альтернативой традиционному способу получения этилацетата этерификацией уксусной кислоты этанолом.

Химию данного процесса можно представить следующими реакциями:



Как видно, процесс получения целевого продукта (этилацетата) происходит последовательно, в две стадии, которые протекают в одном реакторе. Реакции идут на гетерогенных катализаторах, основу которых составляют медь и цинк.

В результате вышеприведенных реакции на выходе из реактора получается смесь, содержащая этанол, воду, ацетальдегид, этилацетат и ряд побочных продуктов, в основном сложные эфиры спиртов C<sub>4</sub>.

Опыты проводились на проточной установке, при давлении 1-20 атм., температуре 200-300°C и объемной скорости 0,3-1,0 ч<sup>-1</sup> по жидкости. Анализировали реакционную смесь методом газожидкостной хроматографии.

В результате экспериментов удалось сравнить несколько образцов промышленных катализаторов, выявить наиболее подходящий, а так же подобрать оптимальный режим ведения процесса. Конверсия этанола составила ~50%, селективность получения этилацетата 94%. Так же был произведен сбор данных для дальнейшего построения кинетической модели и разработана технологическая схема процесса.

## Catalytic pyrolysis of biomass to gases for industrial application

Matras J., Niewiadomski M., Ruppert A., Jędrzejczyk M., Kałużna-Czaplińska J., Grams J.

*Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Technical University of Lodz, ul. Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland*

Biomass is considered as a great alternative to fossil fuels for energy production. Lignocellulosic biomass consist mainly of hemicellulose, cellulose and lignin, and can be converted into value added liquid and gaseous products. One of the methods of its conversion is the production of hydrogen as energy carrier, which can be obtained by heat treatment of cellulose in the presence of the catalyst. According to literature nickel is the most often used catalyst in cellulose pyrolysis. However, in spite of the satisfactory activity, such catalyst deactivates relatively fast [1,2].

The main goal of the studies is to optimize the composition of nickel based catalyst used in the pyrolysis of biomass in order to achieve better catalyst stability and higher yield of hydrogen production. The Ni catalyst was prepared by impregnation method with the use of different oxide supports and their combinations (i.e.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). The liquid and gaseous products of biomass pyrolysis were investigated by GC, GC-MS. The solid residue was characterized by ToF-SIMS, FTIR and TOC. Moreover, BET and TPR methods were used for the analysis of the catalyst surface.

The obtained results demonstrate that both the composition of the catalyst and the reaction conditions considerably influence the distribution of the liquid and gaseous products. We showed that the right choice of the catalyst support composition can significantly improve the stability and activity of the studied systems.

### References:

- [1] Y. Lu; S. Li; L. Guo; X. Zhang; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7161.
- [2] R. Muangrat; J. A. Onwudili; P. T. Williams; *Appl. Catal. B*: **2010**, *100*, 143

## **Роль отечественных технологий и катализаторов в современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России**

Капустин В.М.

*ОАО «ВНИПИнефть», Москва  
VKapustin@vniplineft.ru*

Происходящие в настоящее время структурные изменения на мировом рынке химической и нефтехимической продукции, появление новых сильных игроков на традиционных рынках сбыта российской продукции усложняют позиции российских компаний в борьбе за рынки сбыта.

Основными проблемами отрасли являются низкая глубина переработки нефти (72 %), невысокое качество выпускаемых нефтепродуктов, отсталая структура производства.

В настоящее время в России разработаны конкурентоспособные технологии и катализаторы, в том числе каталитические наносистемы, для важнейших крупнотоннажных процессов переработки нефти.

Однако даже в реализованных отечественных промышленных технологиях и процессах часто используют зарубежные каталитические системы.

Вопросы ускорения модернизации российских нефтеперерабатывающих заводов тесно связаны с повышением роли отечественных компаний на российском рынке нефтегазопереработки и нефтехимии. Реализация этой задачи может стать реальностью лишь при налаживании эффективного взаимодействия государства, бизнеса, производства и науки. Механизмом реализации такого взаимодействия может стать технологическая платформа «Глубокая переработка углеводородных ресурсов».

## **Современный сервис ООО «НЗК» в области каталитических процессов нефтепереработки**

Левин О.В.

*ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов», Новокуйбышевск  
SEKR-NZK@nk.rosneft.ru*

Введение новых требований Технического регламента на качество моторных топлив на уровне европейских стандартов Евро-4 и Евро-5 в РФ ведет к необходимости выпускать и использовать катализаторы гидрогенизационных процессов нового поколения. Так же для обеспечения заданных стандартов, работа катализаторов должна контролироваться и оптимизироваться на всех этапах цикла их эксплуатации. Такой подход позволит НПЗ не только достичь требуемого качества продуктов, но и минимизировать связанные с простоями затраты, повысить рентабельность процессов.

ООО «НЗК» предлагает полный пакет сервисных услуг по комплексному обслуживанию катализаторов:

- Загрузка катализаторов и осушителей;
- Активация катализаторов по разработанной программе или проведение активации катализаторов по программе производителя;
- Пуск установок и ведение мониторинга работы установок;
- Выгрузка катализаторов и рассев;
- Регенерация катализаторов (начиная с 2015г.);
- Проведение полного анализа отечественных и импортных катализаторов.

Литература:

[1] Алиев Р.Р. «Катализаторы и процессы переработки нефти» 2010, 389с.



## **Пути интенсификации процесса оксихлорирования этилена в псевдооживленном слое катализатора**

Флид М.Р.

*Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва  
mfliid@yandex.ru*

Необходимость увеличения производительности действующих реакторов оксихлорирования этилена определяется проблемой переработки дополнительных количеств хлористого водорода, образующегося при повышении мощности комплексов по производству винилхлорида.

Увеличение производительности может быть достигнуто за счет использования катализаторов с пониженной активностью. Это достигается за счет ввода в катализатор  $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  хлоридов калия или магния. Введение этих добавок в атомном соотношении  $\text{Me}/\text{Cu}=1:2,5$  приводит к снижению константы скорости при  $220^\circ\text{C}$  в 3-5 раз. Полнота превращения хлористого водорода достигается за счет увеличения температуры до  $245-260^\circ\text{C}$ . Поскольку промышленный процесс оксихлорирования этилена лимитирован теплосъемом, его интенсификация а, следовательно, и увеличение производительности реактора могут быть достигнуты за счет увеличения теплового напора – разности температур слоя катализатора и охлаждающего агента.

Селективность процесса остается на уровне 98-98,5% за счет того, что скорость реакций образования побочных оксидов углерода меняется, как правило, симбатно скорости основной реакции оксихлорирования.

Интенсификация процесса может быть также достигнута за счет использования катализаторов с более высоким значением эквивалентного диаметра частиц. В этом случае линейная рабочая скорость газового потока может быть увеличена с 0,4 до 0,7-0,8 м/с.

## Опыт промышленной эксплуатации катализатора высокотемпературной изомеризации в процессе изомеризации н-пентана

Целютина М.И., Гизетдинова А.Ф., Касьянова Л.З., Саметов Л.Я.

*ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»,  
Ангарск  
GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru*

Катализатор высокотемпературной изомеризации ИП-62М (алюмоплатиновый, промотированный фтором), производимый на ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», применяется в процессе изомеризации н-пентана на промышленных установках с 1969г. В 2010 г проведен мониторинг и технологическое обследование одной из установок. Отмечено, что с повышением температуры процесса с 340 до 400 °С массовая доля изопентана в изомеризате не изменяется и составляет всего 38-42 % при норме не менее 49,5 %, в то время как массовая доля углеводородов C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> увеличивается до 4 %.

Для выяснения причин отклонения технологических показателей работы установки от нормируемых значений проведены окислительная регенерация, восстановление и пуск катализатора по разработанным ОАО «АЗКиОС» рекомендациям, а также технологическое обследование внутренних устройств реактора. Изучены физико-химические, каталитические характеристики свежего и регенерированного катализаторов ИП-62М. Проведены исследования образцов методами РФА и ДТА.

Показано, что при эксплуатации катализатора в течение 6 лет его каталитические свойства практически не снижаются.

Установлено, что единственной причиной снижения выхода изопентана и увеличения газообразования при эксплуатации катализатора изомеризации являются дефекты внутренних устройств реактора. После устранения технологической причины и вывода установки на рабочий режим, при объемной скорости подачи сырья от 1,0 - 2,0 час<sup>-1</sup> и температуре процесса 370-380 °С, массовая доля изопентана в изомеризате составила 52-56 %, при содержании легких углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 1,0-1,5 %.

## **О результатах промышленных испытаний катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) и поглотителя сернистых соединений**

Дадаходжаев А.Т., Рахимжанов Т.А., Сайдахмедов Х.А.

*ОАО «Максам-Чирчик», Чирчик, Узбекистан  
dadahodjaev@yandex.ru*

Разработана и внедрена на ОАО «Максам-Чирчик» технология производства катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II).

Катализатор получают из азотнокислых растворов железа и меди, совместным осаждением гидроксида железа и основного карбоната меди. Катализатор не содержит серу и не подлежит обессериванию в промышленном агрегате.

Содержание  $Fe_2O_3$  составляет 80-90%,  $Cr_2O_3$  – 7-8% и  $CuO$  – 3-5%. Усилие на раздавливание экструдатов не менее 2 МПа.

Катализатор производится под маркой ОХК-02 в виде экструдатов и таблеток, успешно эксплуатируется с 2007 года в агрегатах конверсии метана аммиачного производства ОАО «Максам-Чирчик» и с 2010 года на ОАО «Навоиазот». Общее количество катализатора ОХК-02 загруженного в конверторы на начало 2011 года составил более 600 тн.

Технология производства поглотителя сернистых соединений для тонкой очистки природного газа при получении синтез-газа освоена в катализаторном цехе ОАО «Максам-Чирчик».

Поглотитель производят под маркой ЧПС-03 смешением высокодисперсного оксида цинка, полученного из отработанного поглотителя с оксидом магния и карбамидом. Сероемкость поглотителя более 22%, форма-экструдаты с диаметром  $(5 \pm 1)$  мм, содержит 85% активной окиси цинка, индекс прочности на раскалывание  $0,7 \text{ кг/мм}^2$ .

За 2008-2010 годы выпущено более 300 тн и загружены в сероочистные аппараты аммиачного производства ОАО «Максам-Чирчик», готовится следующая партия поглотителя для агрегата синтеза аммиака большой единичной мощности.

## **Разработка и опыт промышленной эксплуатации микроферрического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования низших парафинов**

Пахомов Н.А.<sup>1</sup>, Парахин О.А.<sup>2</sup>, Кашкин В.Н.<sup>1</sup>, Немыкина Е.И.<sup>1</sup>,  
Данилевич В.В.<sup>1</sup>, Савельев В.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*ООО НПК «Синтез», Барнаул*

<sup>3</sup>*ООО «Тобольскнефтехим», Тобольск  
pakhomov@catalysis.ru*

В настоящем докладе рассмотрены подходы к разработке обладающего высокой прочностью на истирание промышленного катализатора КДМ и его более активной и селективной модификации КДМ-М. Разработка катализатора КДМ и усовершенствование технологии его приготовления проведена на основе оптимизации технологии получения исходного носителя. В качестве носителя было использовано наноструктурированное алюмооксидно-гидроксидное аморфное соединение, приготовленное методом центробежной термоактивации гиббсита по технологии «Цефлар» (продукт ЦТА). В докладе приведены данные об отработке режимов термоактивации на опытной установке «Цефлар» в ИК СО РАН и промышленном освоении метода на катализаторной фабрике ЗАО «Алтайлюминофор» (г. Яровое). В докладе обобщен опыт промышленной эксплуатации катализатора КДМ, приготовленного с использованием продукта ЦТА, в процессе дегидрирования изобутана на ООО «Тобольскнефтехим».

Дальнейшее усовершенствование катализатора КДМ было проведено на основании фундаментальных исследований с применением комплекса физико-химических методов состояний нанесенных оксидных соединений хрома в катализаторе. Показано, что при регулировании содержания нанесенных активных частиц удастся в 1,5 раза снизить содержание нанесенного оксида хрома по сравнению с промышленным катализатором КДМ. При этом показано, что образцы опытно-промышленных партий новой модификации катализатора КДМ-М обладают более высокой активностью и селективностью в реакции дегидрирования изобутана.

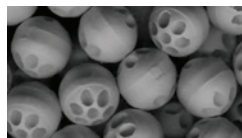
## Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов

Гартман В.Л.<sup>1</sup>, Обысов А.В.<sup>1</sup>, Дульнев А.В.<sup>1</sup>, Афанасьев С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», ул. Связи, 10,  
301660, Новомосковск, Тульской обл.

<sup>2</sup>Тольяттинский государственный университет,  
ул. Белорусская, 14, 445667, Тольятти  
vhart@yandex.ru

В работе рассмотрена необходимость перехода от широко распространенной в настоящее время цилиндрической базовой формы катализаторов для реакторов конверсии природного газа, к сферической форме.



Теоретически, экспериментально и по данным практического применения в промышленной трубчатой печи паровой конверсии природного газа агрегата аммиака показано, что использование сферических гранул катализатора способствуют значительному снижению перепада давления по трубчатой печи при регламентной производительности.

Использование таких катализаторов позволит также увеличить производительность трубчатой печи без ее реконструкции и превышения регламентного перепада.

Приведены результаты точных измерений коэффициента сопротивления загрузки гранул современных катализаторов сложной формы в области реальных линейных скоростей и чисел Рейнольдса.

Данными макрокинетических исследований подтверждена близость поверхностных констант скорости паровой конверсии метана [1] для никелевых катализаторов сложной формы.

Литература:

[1] Бодров И.М.; Апельбаум Л.О.; Темкин М.И. Кин. и кат. 1967, 8, 821.

## **Алюмохромовый катализатор дегидрирования низших парафинов**

Касьянова Л.З.<sup>1</sup>, Морозов Ю.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Синтез Каучук», ул. Техническая, 14, Стерлитамак

<sup>2</sup>Филиал ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной  
технический университет, Проспект Октября, 2, 453118,

Стерлитамак

*kasyanova-liliya@mail.ru*

От качества носителя зависит как технологичность производства самого катализатора, так и его эксплуатационные характеристики. Для синтеза алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов, методом пропитки, требуются сферические носители с заданным фракционным составом, обладающие низкой изомеризационной активностью, определенной влагоемкостью, оптимизированной удельной поверхностью.

В данной работе изучены характеристики носителей марки SCCa – 5/200, SCCa – 30/200 производства компании «Sasol», ННХК-12МА ООО «Новосибирской нефтехимической компании» и MITALOX®-ТА разработанный и произведенный ООО «Химтек-Инжиниринг» и свойства катализаторов, приготовленных на их основе. Каталитические свойства проверены в процессе дегидрирования изопентана, в сравнении с катализаторами АОК-73-24 и ИМ-2201С.

Проверенные носители имеют свои преимущества и недостатки. Для промышленного применения пропиточных катализаторов в смеси с катализатором ИМ-2201С, самые привлекательные результаты получены на носителе марки MITALOX®-ТА.

## **Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования низших парафинов**

Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р., Габидуллин Л.И., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань  
giyjaz413@rambler.ru*

Изучено изменение свойств микросферических алюмохромовых катализаторов при термообработке в интервале 800-1100 °С. Катализаторы синтезировали методом пропитки по влагопоглощению водным раствором хромового ангидрида и карбоната калия ( $\text{Cr}_2\text{O}_3=9\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}=1\%$ ). Состояние активного компонента катализатора исследовали методами электронно-парамагнитного резонанса, рамановской спектроскопии и термопрограммированного восстановления. С увеличением температуры обработки до 1100 °С происходит снижение каталитической активности в результате образования неактивного  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , о чем свидетельствует сужение  $\beta$ -сигнала на ЭПР-спектрах и его смещение в область меньших значений  $g$ -фактора, а также увеличение на рамановских спектрах интенсивности полосы при  $550\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей колебаниям  $\text{Me-O}$  в искаженной октаэдрической координации атома хрома в кластерах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

С целью улучшения эксплуатационных характеристик катализатор промотировали  $\text{SiO}_2$  различными способами. При этом наблюдалось увеличение селективности до 92-95 % в реакции дегидрирования изобутана при сохранении выхода изобутилена за счет замедления процессов крекинга. Модифицирование катализатора  $\text{SiO}_2$  обуславливает повышение термической устойчивости текстурных характеристик и каталитических показателей в процессе дегидрирования парафинов.

## **Глубокая гидроочистка дизельных дистиллятов различного происхождения на катализаторе нового поколения ИК-ГО-1**

Бухтиярова Г.А., Климов О.В., Нуждин А.Л., Власова Е.Н., Александров П.В., Пашигрева А.В., Кашкин В.Н., Носков А.С.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
gab@catalysis.ru*

В настоящее время основным источником сырья для производства дизельных топлив являются прямогонные фракции, содержание серы в которых может изменяться в широких пределах, достигая 2 масс.%. Высокая стоимость нефтяного сырья делает экономически привлекательным вовлечение в переработку низкокачественных дизельных дистиллятов вторичных процессов – газойля каталитического крекинга и газойля коксования.

В представленной работе изучена возможность получения дизельного топлива марки ЕВРО-5 при гидроочистке нефтяных дистиллятов различного происхождения в присутствии  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  катализатора нового поколения ИК-ГО-1 на пилотной установке.

Изучено влияние условий гидроочистки на качество дизельных топлив (остаточное содержание серы и азота, полициклических ароматических соединений, плотность и т.д.), получаемых из прямогонных дизельных фракций с различным содержанием серы (0,96 и 1,95 масс.%) и из смесей прямогонных дизельных фракций с газойлем каталитического крекинга или коксования (до 30 масс.%).

Показана принципиальная возможность получения дизельного топлива, соответствующего требованиям стандарта ЕВРО-5, в условиях действующих установок Российских НПЗ при использовании катализатора нового поколения для гидроочистки прямогонных дизельных фракций. Определены условия эксплуатации катализатора для получения высококачественного дизельного топлива при использовании сырья, содержащего до 30 масс.% газойля каталитического крекинга или газойля коксования.



## **Катализаторы глубокой гидроочистки нефтяных фракций: состав, синтез и генезис наноструктурированной активной фазы**

Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Можяев А.В., Томина Н.Н.

*Самарский государственный технический университет, Самара  
pimerzin@sstu.smr.com*

Применение новых катализаторов гидроочистки является одним из неотъемлемых и наиболее эффективных решений получения нефтепродуктов, удовлетворяющих современным требованиям.

В данной работе представлены результаты разработки отечественных катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций нового поколения. В основе развиваемого подхода получения высокоэффективных катализаторов лежит направленный синтез наноструктурированной CoMoS II типа активной фазы, закрепленной в мезопорах  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> алкоколятного происхождения.

Предшественниками активной фазы катализаторов являются полиоксометаллаты различных типов (гетерополиосоединения структуры Андерсона и Кеггина) и органические комплексы переходных металлов, которые в процессе синтеза катализатора и его сульфидирования обеспечивают селективное образование CoMoS II типа.

В результате работы определены состав и строение наиболее эффективных предшественников катализаторов гидроочистки, установлены механизмы формирования активной фазы на термических стадиях приготовления и в процессе сульфидирования.

Разработан направленный способ синтеза высокоактивных катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций прямогонного и вторичного происхождения (до остаточного содержания серы 10 ppm).

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», 2009-2013 г.г.*

## **Активность катализаторов на основе гетерополисоединений Мо в конкурирующих реакциях процесса глубокой гидроочистки нефтяных фракций**

Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.

*ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара  
tominann@yandex.ru*

Катализаторы для глубокой гидроочистки дизельных фракций должны обладать активностью не только в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования, но и в реакциях гидродеазотирования.

Целью работы было исследование гидродеазотирующей активности катализаторов, приготовленных с использованием гетерополисоединений (ГПС) Мо 12 ряда, общей формулы  $(\text{NH}_4)_{8-x}[\text{X}^{+x}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где X = В, Si, Р, Ti, V, Zn, Ge, Zr, Sn, Се, x – степень окисления гетероэлемента – комплексообразователя, n – количество молекул кристаллизационной воды. На основе приготовленных ГПС синтезированы катализаторы. Активность образцов определяли в условиях проточной установки под давлением водорода. Условия испытаний: давление 4.0 МПа, температуры 320, 340, 360, 380°С, объемная скорость подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>, кратность ВСГ/сырье 600 нл/л. Гидроочистке подвергалась смесь 50% об. прямогонной дизельной фракции и 50% об. легкого газойля каталитического крекинга. Для сырья и гидрогенизаторов было определено содержание серы, полициклических ароматических углеводородов и азота. Результаты испытаний показали, что наибольшей гидродесульфуризирующей активностью обладают катализаторы на основе ГПС с центральными гетероатомами В, Р, Се, Zr, гидрирующей - В, Р, Zr, гидродеазотирующей – Zn, Р, Zr.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».*

## Применение ванадиевых катализаторов производства $\text{SO}_3$ для окисления хлористого водорода

Тарабанько В.Е.<sup>1,2</sup>, Тарабанько Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

<sup>2</sup>*Институт нефти и газа СФУ, Красноярск*  
*veta@icct.ru*

Регенерация хлора окислением хлористого водорода (процесс Дикона) – важная проблема производства хлорорганических продуктов и хлорной металлургии. Известные катализаторы этой реакции малоактивны и в большинстве своем нестабильны, а сведения о применении ванадиевых катализаторов для этого процесса практически отсутствуют.

Цель работы - изучение стабильности и каталитической активности промышленного сернокислотного ванадий-сульфатного катализатора ИК-1-6 в процессе окисления хлористого водорода молекулярным кислородом.

В условиях низкой конверсии  $\text{HCl}$  (менее 15 %) активность катализатора достигает  $660 \text{ г} \cdot \text{кг кат}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  во внешне-диффузионной области, а скорость потери массы катализатора (за счет образования летучего ванадилхлорида) составляет 4,6 % в час в пересчёте на ванадий.

При проведении процесса с достижением высоких конверсий (более 60 %) ванадилхлорид, образующийся в головном слое катализатора, гидролизуеться и сорбируется на последующих слоях по мере роста степени конверсии реакционной смеси, что приводит к перераспределению содержания ванадия по высоте слоя катализатора и препятствует его выносу из реактора.

Полученные результаты показывают, что промышленные ванадий-сульфатные катализаторы окисления диоксида серы превосходят по активности и стабильности все известные катализаторы Дикон-процесса (за исключением рутениевых), и их можно применять для окисления хлористого водорода.

## Синтез $^{13}\text{C}$ -соединений методами жидкофазного каталитического карбонилирования

Эльман А.Р.<sup>1</sup>, Смирнов В.И.<sup>1</sup>, Овсянникова Л.В.<sup>1</sup>, Батов А.Е.<sup>2</sup>

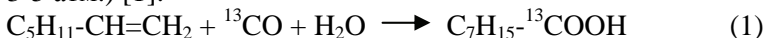
<sup>1</sup>ООО "Ростхим", Москва

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

alexandr@spektr-ttt.ru

Для медицинской диагностики на базе стабильного изотопа  $^{13}\text{C}$  разработаны синтезы более чем 20-ти  $^{13}\text{C}$ -продуктов. Часть из них получают действием  $^{13}\text{CO}$  в растворах соединений Pd, Se, Co.

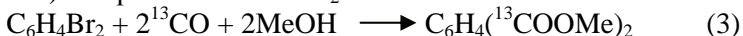
$1\text{-}^{13}\text{C}$ -Каприловую кислоту (для диагностики перистальтики желудка) получают гидрокарбокислированием гептена-1 (схема 1) в присутствии  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{PPh}_3$  с производительностью  $\text{TOF}=64,8 \text{ ч}^{-1}$  ( $150^\circ\text{C}$ , 3-5 атм.) [1]:



$^{13}\text{C}$ -Мочевину (тест на зараженность ЖКТ *Helicobacter pylori*) синтезируют окислительным карбонилированием аммиака (схема 2) с селеновым катализатором в среде ТГФ. В мягких условиях ( $45^\circ\text{C}$ , 30 атм.) метод обладает высокой производительностью ( $530 \text{ г/л}\cdot\text{ч}$ ) и селективностью ( $\sim 100\%$ );  $^{13}\text{CO}$  поглощается полностью [2].



С целью получения препаратов для диагностики опухолей разработан синтез  $(^{13}\text{COOMe})_2$ -диметилфталата карбонилированием *o*-дибромбензола в метаноле (схема 3) с выходом 94 %. Система  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppf}/\text{Et}_3\text{N}$  более селективна (98 % в расчете на  $^{13}\text{CO}$ ;  $100^\circ\text{C}$ , 3 атм.) по сравнению с  $\text{CoCl}_2/\text{MeI}/\text{NaOMe}$ .



Все продукты имеют химическую и изотопную чистоту 98-99 %.  $^{13}\text{CO}$  получают реакцией  $^{13}\text{CO}_2$  (промышленное сырье) с цинком [3].

Работа финансируется Правительством Москвы.

### Литература:

- [1] Эльман А.Р., Батов А.Е., Носков Ю.Г., Пат. РФ 2382025 (2010).  
 [2] Elman, A.R.; Smirnov, V.I., J. Environment. Sci. Eng. 2011 (in press).  
 [3] Рупасов С.И., Эльман А.Р., Батов А.Е., Пат. РФ 2319664 (2008).

## Катализаторы на сетчатых носителях

Бокий В.А.

*ООО «Термокем», Черноголовка  
thermochem@yandex.ru*

Наше предприятие ООО «Термокем» (г.Черноголовка) с 1996 года занимается разработкой и производством катализаторов с активной металлической фазой (Pt, Pd, Cr, Ni, Co и др.) на сетчатых носителях – металлических и кремнезёмных. Получено несколько патентов РФ, утверждены ТУ, имеются ноу-хау. Имеем собственное опытно-промышленное производство в Московской области. Продукция представляет собой сетки шириной до 1 метра с нанесённой активной фазой. Осуществлён ряд внедрений на предприятиях России.

Гетерогенные катализаторы с активной металлической фазой на пространственно упорядоченном носителе (сетке) эффективны в целом ряде газофазных и жидкофазных процессов, протекающих в окислительных средах: конверсии аммиака; утилизации вредных выбросов органических загрязнителей; процессах гидрирования, азотирования и ряде других.

Особенно актуальным является применение таких катализаторов в установках по каталитическому дожиганию промышленных выбросов органических загрязнителей. По химическому составу эти выбросы могут быть как однокомпонентными, так и многокомпонентными смесями различных органических веществ. Конструктивно эти установки состоят из сборного воздуховода, нагнетающего вентилятора, воздухоподогревателя грязного воздуха и каталитического узла, где грязный воздух при 400°С обезвреживается, проходя через каталитические кассеты. Степень очистки составляет при этом 95%, рабочий ресурс катализатора не менее 15000 рабочих часов. Области применения установок каталитического дожигания: предприятия, производящие лаки, краски, растворители; ведущие окраску лаками и красками; производящие каучуки, фталиевый ангидрид, полиакрил, формальдегид, органические кислоты, полиметилметакрилат и т.п.

## Синтез полиизопрена на модифицированных в турбулентных потоках титановых катализаторах

Морозов Ю.В.<sup>1</sup>, Насыров И.Ш.<sup>1</sup>, Захаров В.П.<sup>2</sup>, Мингалеев В.З.<sup>3</sup>,  
Захарова Е.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «Синтез-Каучук», Стерлитамак

<sup>2</sup>ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, Уфа

<sup>3</sup>Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа  
*ZaharovVP@mail.ru*

В промышленном производстве изопренового каучука используется каталитическая система  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , модифицированная различными добавками. Микрогетерогенность этого катализатора является причиной агрегации частиц и неравномерности их подачи на линию полимеризации, что способствует получению нестабильного по составу полиизопрена. Ключом к решению этой проблемы является использование малогабаритного турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции на стадии формирования активных центров.

Гидродинамическое воздействие на микрогетерогенный титановый катализатор реализуется в процессе его циркуляции в турбулентном режиме. Это приводит к увеличению активности каталитической системы в полимеризации изопрена за счет получения более реакционно-способных центров. Повышение каталитической активности суспензии при турбулизации потоков во внешнем контуре циркуляции пропорционально длительности экспозиции катализатора. При этом использование трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции на стадии приготовления титанового катализатора дает возможность получения более стабильного по параметру «вязкость по Муни» высокомолекулярного 1,4-цис-полиизопрена с узким ММР.

В докладе представлен анализ кинетических закономерностей полимеризации изопрена с позиции полицентровости катализаторов Циглера-Натта, а также результаты внедрения нового способа модификации каталитических систем в условиях промышленного производства.

## **Изменение физико-химических свойств алюмооксидного катализатора газофазной дегидратации 1-фенилэтанола в процессе промышленной эксплуатации**

Харлампици Х.Э., Абрамов А.Г., Каралин Э.А., Мухамадиев Д.Т.

*Казанский государственный технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, 420015, Казань  
karalin@kstu.ru*

В отечественном процессе совместного получения оксида пропилена и стирола (ОАО «Нижнекамскнефтехим») на стадии газофазной дегидратации 1-фенилэтанола до стирола применяется алюмооксидный катализатор марки АОК (АО «Катализатор», г. Новосибирск, ТУ 6-68-146-02). В настоящее время срок службы катализатора, установленный технологическим регламентом, составляет 1 календарный год (8000 часов) [1].

С целью обоснования путей дальнейшего использования отработанного катализатора АОК нами исследовано изменение его физико-химических свойств в процессе промышленной эксплуатации.

Установлено, что свойства отработанного катализатора различаются в зависимости от места расположения катализатора в контактном аппарате. Например, максимальную удельную поверхность (порядка 100 м<sup>2</sup>/г) имеет катализатор, расположенный на входе, а минимальную (порядка 80 м<sup>2</sup>/г) катализатор, расположенный на выходе из реакторного узла.

Рассмотрена возможность использования отработанного катализатора АОК в качестве носителя для приготовления нанесенных катализаторов гидрирования-дегидрирования [2].

### Литература:

- [1] Каралин Э.А. и др., Катализ в промышленности, 2010, № 2, С. 50 - 53.
- [2] Мухамадиев Д.Т. и др., Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 7, С. 290 - 293.

## **Каталитическое озонирование модельных соединений лигнина в барботажном реакторе с естественной циркуляцией жидкой фазы**

Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва  
khudoshin@kge.msu.ru*

Физико-химические и биологические превращения в гетерогенных системах газ-жидкость находят все большее применение в различных технологических процессах. Условием успешной реализации этих процессов в промышленности является разработка соответствующей реакционной аппаратуры, методы расчета которой охватывают вопросы химической кинетики, гидродинамики, тепло- и массообмена.

Большой интерес представляют газо-жидкостные процессы, связанные с использованием озона в качестве окислителя. Совместное использование озона с катализаторами позволяет проводить окисление с большими скоростями.

Для проведения каталитического озонирования модельных соединений лигнина предложена оригинальная конструкция барботажного реактора с естественной циркуляцией жидкой фазы, которая обладает рядом преимуществ. Большая кратность рециркуляции позволяет снизить энергозатраты на перемешивание реакционной среды, интенсифицировать массоперенос, а также дает возможность обрабатывать неоднородные смеси, например, содержащие гетерогенный катализатор.

Для описания кинетики газо-жидкостного процесса использованы различные модели – пленочную и модель Данквертса. Определены режимы протекания реакция и константы скорости реакций озона с модельными соединениями гваяцильного и вератрильного рядов.



## Численные исследования процесса синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в проточно-циркуляционной технологической схеме

Савостьянов А.П.<sup>1</sup>, Земляков Н.Д.<sup>1</sup>, Яковенко Р.Е.<sup>1</sup>, Бычкова А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск  
savost@hotmail.ru

Проведены численные исследования процесса углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в проточно-циркуляционном режиме. Для определения кратности циркуляции, при которой достигается эффективный отвод тепла из зоны реакции, наибольшая производительность и степень превращения, были выполнены численные исследования процесса синтеза углеводородов с использованием математической модели.

Исходные данные для расчета: объем катализатора 50 см<sup>3</sup>, объемная скорость синтез-газа 500 ч<sup>-1</sup>, температура на входе в реактор 170 °С, температура хладагента 220 °С, давление 2,0 МПа, диаметр трубки реактора 24 мм, высота слоя катализатора 0,11 м.

На основании полученных расчетов выявлена зависимость производительности процесса по CO от кратности циркуляции (рисунок).

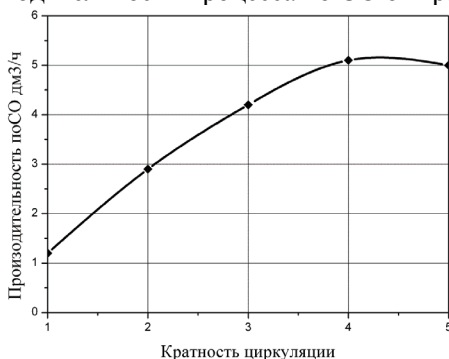


Рисунок - Зависимость производительности от кратности циркуляции.

Определено, что с ростом кратности циркуляции увеличивается производительность процесса. Однако скорость роста производительности уменьшается при повышенных значениях кратности циркуляции. Наибольшая производительность по CO достигается при кратности циркуляции 4 (5,1 л/ч). Степень конверсии CO составляет 83,8%, селективность по углеводородам C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> – 76%.

Увеличение объемной скорости синтез-газа способствует повышению выхода легкокипящих углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

## Математическое моделирование регенерации хроммагниевого катализатора

Петров Р.В., Решетников С.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
Petrov@catalysis.ru*

Деактивация катализаторов – это снижение их активности и селективности в ходе каталитической реакции. В литературе [1, 2] подробно изложены механизмы образования и дезактивирующего воздействия кокса на катализатор.

Регенерация закоксованных катализаторов с целью восстановления их активности является важнейшей частью технологии многих каталитических процессов. Это в полной мере относится и к хроммагниевым катализаторам получения озонобезопасного хладона-125 методом газофазного гидрофторирования хлорэтиленов. Обычно регенерация заключается в выжигании кислородом коксовых отложений на катализаторе и призвана восстанавливать активность дезактивированного катализатора. При регенерации важно не допустить перегрева катализатора, поскольку это приводит к возможному спеканию, и как следствие необратимой потере каталитической активности.

В настоящей работе на основе математического моделирования были исследованы режимы регенерации промышленного хроммагниевого катализатора в адиабатическом реакторе. Определено влияние технологических параметров (скорость подачи и концентрация кислорода в газовой смеси, температура газовой смеси на входе в реактор, размер зерна и начальная концентрация кокса в зерне катализатора) на динамику изменения концентрации кокса и температуры по высоте реактора.

Литература:

- [1] Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001.
- [2] Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.

## Проблемы интерпретации экспериментов при дезактивации катализаторов

Островский Н.М.

*Хипол а.д., Оджаца, Сербия  
nikolaj.ostrovski@hipol.rs*

Доклад посвящён традиционно сложной, трудоёмкой, всегда “неудобной”, но исключительно важной для практики, проблеме анализа и интерпретации данных испытания катализаторов.

Дано краткое обоснование ключевого значения дезактивации катализаторов для промышленных каталитических процессов.

Наведены объективные трудности интерпретации результатов лабораторных и промышленных испытаний.

Наибольшее внимание уделено анализу типичных ошибок при обработке и интерпретации экспериментов и их последствиям. Даны примеры механизмов, уравнений, экспериментов.

Представлен ряд полезных формул и уравнений для обработки данных, их предварительного анализа и проверки гипотез.

Обсуждена природа часто наблюдаемого “индукционного периода” или “запаздывания” дезактивации. Показано, что его последствие – точка перегиба на кривой дезактивации – является источником дополнительной информации о кинетике реакции и дезактивации.

Рассмотрены также некоторые проблемы метода ускоренной дезактивации при испытаниях стабильности катализаторов.

Литература:

- [1] Островский Н.М. *Сб. Методы иссл. кинетики катал. реакций*. Под ред. В.Н.Пармона, Изд. ИК, Новосибирск 2000, с. 127-163.
- [2] Островский Н.М. *Кинетика дезактивации катализаторов*. Москва: Наука, 2001, 334 с.
- [3] Островский Н.М. *Кинетика и катализ*, **2005**, т. 46, № 5, с. 737-748.

## Термодинамика необратимых автоволновых процессов в слое катализатора. Каталитические, фильтрационные и гибридные автоволны

Герасев А.П.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
a.gerasev@ngs.ru*

Построена и исследована математическая модель автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора, основанная на принципах термодинамики необратимых процессов [1, 2]. Получена аналитическая формула для расчета полного производства энтропии в системе. Выявлено качественное различие между явлениями распространения быстрых и медленных автоволн, установлены закономерности их распространения. Показано существование пространственно-временных диссипативных структур (быстрых автоволн) вблизи состояния термодинамического равновесия. Введен функционал автоволнового решения и представлена вариационная формулировка задачи о распространении медленных автоволн.

Построена и проанализирована математическая модель автоволновых процессов в гетерогенной среде с химическими реакциями в газовой фазе и на катализаторе (динамическая система с трехмерным фазовым пространством), учитывающая изменение коэффициентов тепло- и массопереноса и теплопроводности среды [2]. Разработана оригинальная методика поиска единственного физически содержательного решения задачи. Установлены закономерности распространения каталитических, фильтрационных и гибридных автоволн в зависимости от значения параметров системы, показаны качественные различия структуры автоволн.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 00-03-32465, 05-03-32798, 10-03-00669).

Литература:

- [1] Герасев А.П. // *Успехи физических наук* **2004**, 174, № 10. С. 1061-1087.
- [2] Герасев А.П. *Дисс. ... д.ф.-м.н.* Новосибирск, ИК СО РАН **2010**, 305 с.

## Селективное окисление СО в режиме воспламенения поверхности катализатора

Кипнис М.А., Волнина Э.А.

*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва  
kipnis@ips.ac.ru*

На катализаторах на основе благородных металлов (Au, Pt, Rh, Ru) изучено селективное окисление СО в режиме воспламенения поверхности катализатора (ВПК). Режим ВПК сохраняется при варьировании в определенных пределах температуры и расхода и, для  $H_2$ -содержащих смесей, ключевым компонентом является кислород. Установлено, что в случае селективного окисления СО можно, не выходя из режима ВПК, изменять селективность основной реакции.

Так, остаточное содержание СО в режиме ВПК зависит от температуры и монотонно снижается при снижении температуры в «горячей зоне» реакции.

Характер реакции, в целом, определяется сочетанием двух факторов: сильной экзотермичности реакции и особенностями взаимодействия активных центров с СО (Pt, Rh) и  $O_2$  (Ru, Au). Для Au-катализаторов обнаружено явление самоактивации, как в присутствии СО, так и без СО: длительный самопроизвольный разогрев катализатора со смещением «горячей зоны» от выхода к входу в слой катализатора, что связано с изменениями в валентном состоянии золота.

Отмечено влияние содержания металла на селективность реакции.

Для Ru и Rh катализаторов обнаружен переход реакции в режим колебаний.

Работа выполнена при содействии РФФИ  
(гранты №. 06-03-32848, 09-03-00226).

## Эксергетический анализ GTL-технологий

Белозорев А.В., Махлин В.А., Хаджиев С.Н.

*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва*  
*belozorev@ips.ac.ru*

В настоящее время существуют несколько GTL-технологий переработки природного и/или попутного газов в жидкие углеводороды. На первой стадии все технологии предусматривают конверсию газообразных углеводородов в синтез-газ, из которого на последующих стадиях синтезируют жидкие углеводороды двумя принципиально разными способами. Соответственно различают две технологии. К первой относятся технологии, основанные на реакции Фишера-Тропша с использованием либо железных, либо кобальтовых катализаторов. Ко второй группе – технологии, основанные на получении метанола и/или диметилового эфира и их превращении в бензин на цеолитсодержащих катализаторах. Недавно были выполнены эксергетический анализ и технико-экономическое исследование процесса Фишера-Тропша. Целью данной работы является эксергетический анализ процесса, разрабатываемого ИНХС РАН, и сопоставление эффективности существующих направлений GTL-технологий. Нами рассмотрена технология, состоящая из трех стадий: получение синтез-газа паровым риформингом попутного газа на алюмоникелевых катализаторах, получение оксигенатов (метанола и диметилового эфира) из синтез-газа на бифункциональном катализаторе и конверсия оксигенатов в углеводороды бензинового ряда на цеолитсодержащем катализаторе. Получены значения эксергетических потоков и сделаны оценки потерь эксергии на каждой стадии. Рассчитан общий энергетический и эксергетический КПД технологической схемы, определена эффективность использования водорода и углерода. Изучено влияние ключевых параметров процесса на его эффективность. Выявлены наиболее затратные этапы и рассмотрены подходы по их снижению. Проведено сравнение эффективности GTL-технологии ИНХС РАН и технологии на базе реакции Фишера-Тропша.

## **Энергосберегающие термодинамические циклы в процессах конверсии природного газа**

Окунев Б.Н.

*Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Москва  
okunev@tech.chem.msu.ru*

Предложено использовать сопряженные каталитические и механические процессы, чтобы минимизировать производство энтропии и соответственно повысить максимальную работу химического процесса.

Построены адиабаты-изоэнтропы процесса паровой конверсии метана и показано, что при избытке водяного пара эти адиабаты-изоэнтропы существуют при технически реальных значениях температуры и давления [1].

На основе результатов термодинамического анализа предложена энергосберегающая технологическая схема получения водорода паровой конверсией метана без использования трубчатой печи. Энергосберегающий эффект в предложенной схеме достигается за счет отвода эксергии от транзитного потока водяного пара.

Разработан замкнутый цикл кислородного окисления метана с циркуляцией потока углекислого газа, включающий адиабатно-изотермическую стадию беспламенного каталитического окисления метана в сочетании с работой расширения газа, полную рекуперацию теплоты и изотермическое сжатие газа [2].

Предложен новый подход к разработке газотурбинных циклов, который заключается в каталитическом окислении не метана, а продуктов его адиабатно-изотермической каталитической углекислотной конверсии.

Литература:

- [1]. Сафонов М.С., Окунев Б.Н., Жатиков П.А., Адиабаты-изоэнтропы процесса паровой конверсии метана, Ж. физ. химии, 2003, т. 77, № 3, с. 436-440.
- [2]. Сафонов М.С., Окунев Б.Н., Жатиков П.А., Предельные термодинамические циклы каталитического окисления метана, Ж. физ. химии, 2003, т. 77, № 8, с. 1393-1399.

## **Инновационный подход к моделированию многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии**

Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н.

*Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет, Томск  
kravtsov@tpu.ru*

Математическое моделирование многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии является сейчас инновационным научным направлением в совершенствовании промышленных технологий, а также основой для формирования структуры знаний современного специалиста-технолога. Математическая модель процесса разрабатывается на основе сочетания натурального и вычислительного эксперимента. При этом промышленная каталитическая система представлена как совокупность явлений и процессов разного масштабного уровня, т.е. реализуется иерархическая схема моделирования сложных процессов в химическом реакторе.

Определяющим фактором в наших работах является формализация механизма протекающих реакций в условиях многокомпонентности исходного сырья путем сокращения его сложности через формирование псевдокомпонентов на основе учета реакционной способности исходных веществ, а также специфики применяемых катализаторов. Главное – при этом не должна теряться чувствительность к изменению индивидуального состава углеводородного сырья.

Такой подход позволяет учитывать непостоянство состава нефтяного сырья, характерное для рассматриваемых процессов и проводить непрерывный мониторинг и прогнозирование работы промышленных установок риформинга Л-35-11/300, Л-35-8/300, Л-35-6/300 НК НПЗ, установки Л-35-11/1000 АНПЗ и Л-35-11/450К РН – Комсомольский НПЗ с учетом изменения состава сырья и технологических режимов. На основе этой методологии нами были построены моделирующие системы для экспрессного тестирования существующих каталитических систем и выбора для конкретного НПЗ оптимального Pt-контакта из числа представленных на тендер марок импортных и отечественных разработок.

Так, при конкретной работе с НПЗ НК «Роснефть» и НК «Сургутнефтегаз» возникли и были решены проблемы многофакторной оптимизации технологических режимов работающих установок; математического моделирования и оптимизации конструкции каталитических реакторов процессов риформинга, изомеризации, дегидрирования, гидрирования, алкилирования. Созданная и внедренная на ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» нестационарная модель процесса дегидрирования высших алканов используется для оптимизации производства линейных алкилбензолов. Определение с использованием моделирующей системы оптимального режима подачи воды в реактор в зависимости от температуры процесса, типа катализатора и состава перерабатываемого сырья позволило продлить срок службы Pt-катализатора на 15 %.



**Влияние фазового состояния реакционной среды на кинетические характеристики олигомеризации этилена на катализаторе NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Волков А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.

*Учреждение Российской академии наук  
Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения РАН, Омск  
bulu@ihcp.oscsbras.ru*

Олигомеризация этилена с получением изоалкенов является важной стадией перспективных технологий синтеза компонентов моторных топлив из природного газа, основанных на процессе окислительного пиролиза метана в этилен.

Ранее проведенные исследования показали [1], что в качестве эффективного катализатора данного процесса может использоваться система NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В настоящей работе проведено изучение кинетики олигомеризации этилена на этом катализаторе в проточном интегральном реакторе в газовой фазе, а также в среде инертного растворителя – н-гептана.

В результате показано, что олигомеризация этилена в газовой фазе протекает по цепному механизму катионной полимеризации с образованием в качестве продуктов смеси алкенов C<sub>4</sub>+, состав которой соответствует распределению Шульца-Флори и не зависит от условий и глубины протекания процесса. При осуществлении процесса в жидкой фазе значительный вклад в распределение продуктов вносят кислотно-катализируемые процессы олигомеризации алкенов C<sub>4</sub>+ и их соолигомеризации с этиленом. В результате протекания этих процессов наблюдается увеличение средней молекулярной массы продуктов с ростом степени превращения этилена.

Литература

[1] Лавренов А.В. и др. Кинетика и катализ, 2010, 51, 3,423.

## **Закономерности изомеризации н-гексана на цирконийсульфатных катализаторах**

Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Затолокина Е.В.,  
Кирьянов Д.И., Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
xelvete@mail.ru*

Исследовано влияние кислотности и состояния платины в платиноцирконийсульфатных катализаторах на активность и селективность в реакции изомеризации н-гексана. Показано, что металлическая платина обеспечивает гидрирование коксовых отложений и стабильность работы катализатора, а ионная платина участвует в гидридном переносе на заключительной стадии реакции изомеризации и обеспечивает образование высокооктановых компонентов изомеризата – 2,2- и 2,3-диметилбутанов.

Изучено влияние давления водорода, объемной скорости подачи сырья и мольного соотношения водород/н-гексан. Показано, что повышение парциального давления водорода в системе значительно увеличивает стабильность и активность катализаторов. Также показано, что повышение содержания платины, а также увеличение мольного отношения водород/н-гексан обеспечивает сохранение и поддержание высокой активности даже при повышенных значениях объемной скорости подачи сырья.

С использованием модельных платиноцирконийсульфатных катализаторов показано, что расстояние между платиновыми и кислотными центрами оказывает значительное влияние на каталитические свойства в реакции изомеризации н-гексана, что также интерпретируется как участие платины в гидридном переносе.

## Кинетика и механизм каталитической газификации угля диоксидом углерода

Курбатова Н.А.<sup>1</sup>, Эльман А.Р.<sup>2</sup>, Бухаркина Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет, Москва

<sup>2</sup>ООО «Ростхим», Москва

*Nkurbatova\_laboratory@mail.ru*

Представлены результаты изучения процесса углекислотной газификации угля, как способа промышленного получения СО высокой чистоты. Разработанная недавно опытно-промышленная установка [1] позволяет получать СО чистотой до 99 % путем газификации угля БАУ-А, однако метод требует применения высоких температур. С целью уменьшения энергозатрат предложен способ газификации угля с использованием нанесенного никеля.

Использование катализатора позволило значительно увеличить скорость реакции; при этом концентрации СО оказались выше равновесных концентраций, получаемых при газификации БАУ-А в отсутствие катализатора (рис. 1). Методом РФА обнаружено образование упорядоченных углеродных структур (графит) [2]. В работе сравниваются кинетические модели процессов некаталитической и каталитической газификации БАУ-А, предложен механизм, объясняющий смещение равновесных концентраций.

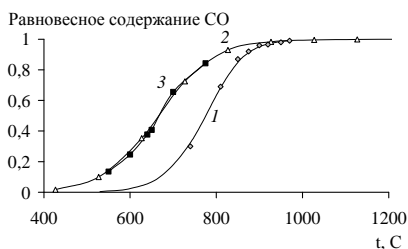


Рис. 1. Зависимости равновесного содержания СО от температуры при газификации углеродных материалов СО<sub>2</sub> (1) – уголь БАУ-А без катализатора (эксперимент); (2) – термодинамический расчет для графита; (3) – уголь БАУ-А с нанесенным никелем (5 % масс. Ni/C, эксперимент).

### Литература:

- [1] Эльман А.Р., Попов М.А., Рупасов С.И. Пат. РФ 2 324 647, 2008.  
 [2] Курбатова Н.А., Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. *Вестник КазНУ* 2010, 4(60), 201.

***In situ* исследование разложения и окисления  
метанола на Pt(111) методами РФЭС и  
масс-спектрометрии**

Миллер А.В., Каичев В.В., Просвирина И.П., Бухтияров В.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
miller@catalysis.ru*

В работе представлены результаты *in situ* исследований разложения и окисления метанола на поверхности Pt(111). Показано, что разложение метанола на поверхности платины протекает по двум маршрутам: полное дегидрирование до CO и H<sub>2</sub>, и разложение метанола, протекающее с разрывом C-O связи. В последнем случае наблюдается образование углеродных отложений, блокирующих поверхность и препятствующих адсорбции метанола. Как результат, при повышенных давлениях (>0.01 мбар) при температуре катализатора 300-600 К в проточном режиме с помощью масс-спектрометра не удается зафиксировать образование газофазных продуктов разложения метанола, в то время как в условиях сверхвысокого вакуума с высокой скоростью уже при 300 К наблюдается дегидрирование метанола [1].

Данные углеродные отложения проявляют высокую активность по отношению к кислороду. Соответственно, в присутствии O<sub>2</sub> при температуре >450 К на Pt(111) с высокой скоростью протекает окисление метанола. Основными продуктами реакции являются CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, что указывает на протекание дегидрирования метанола с последующим окислением продуктов до CO<sub>2</sub> и воды. Увеличение доли O<sub>2</sub> в смеси приводит к росту степени конверсии метанола при одновременном уменьшении селективности по CO и H<sub>2</sub>. Наличие на поверхности формиатных групп, зафиксированных методом РФЭС, свидетельствует о возможности протекания парциального окисления метанола с через формиатный механизм (HCOO → CO<sub>2</sub> + H) [2]. Установлено, что дефектная поверхность платины более активна в реакции дегидрирования метанола, чем Pt(111). Pt в условиях реакции остается в металлическом состоянии.

[1] Sexton B.A. Surf. Sci. 1981, 102, 271.

[2] Hirose C. et al. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 1573.

## Реакционная способность частиц серебра на поверхности SiO<sub>2</sub>

Мамонтов Г.В.<sup>1</sup>, Стонкус О.А.<sup>2</sup>, Кибис Л.С.<sup>2</sup>, Боронин А.И.<sup>2,3</sup>,  
Водянкина О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Томский государственный университет, Томск*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*  
*GrigoriyMamontov@mail.ru*

В последние годы широко исследуется влияние размера частиц металла на активность нанесённых каталитических систем и характер взаимодействия частиц с носителем для организации высокорекционной межфазной границы металл/носитель. На примере Ag-содержащих каталитических систем показано, что реакционная способность поверхности катализатора в направлении глубокого и селективного окисления определяется характером взаимодействия Ag частиц с носителем, а также возможностью организации границы раздела трёх фаз: серебро, носитель, модифицирующая добавка. Для системы Ag/силикагель, наблюдается сильное взаимодействие частиц серебра с носителем, что приводит к частичному переносу электронной плотности на носитель (РФЭС, ЭСДО). Образование промежуточной фазы силиката серебра обеспечивает высокую стабильность Ag частиц, их агломерация не наблюдается в условиях высокотемпературных восстановительных обработок (до 650 °С). При этом частицы Ag являются рентгеноаморфными и высокодефектными, что обеспечивает появление активности в окислении СО при 50 °С (ТПВ СО). При введении в систему фосфатного модификатора изменяются структура Ag частиц и характер взаимодействия частиц с носителем и кислородом (ПЭМВР, РФА), при этом способность активных центров поверхности к окислению СО исчезает. Таким образом, возможно блокировать центры глубокого окисления и повысить селективность в процессах парциального окисления.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013гг».

## Ag- и Cu-содержащие фосфаты циркония в процессах селективного превращения этанола

Дорофеева Н.В.<sup>1,2</sup>, Мамонтов Г.В.<sup>1</sup>, Соболев В.И.<sup>3</sup>, Колтунов К.Ю.<sup>3</sup>,  
Водянкина О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Томский государственный университет, Томск*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет, Томск*

<sup>3</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*  
*natalia10@mail.ru*

Смешанные фосфаты циркония с различными металлами являются перспективными материалами для использования в качестве катализаторов кислотного и окислительно-восстановительного каталитических процессов. В настоящей работе изучена каталитическая активность Ag- и Cu-содержащих фосфатов циркония с исходной структурой типа NZP в процессах селективного превращения этанола.

Изучение активности систем, предварительно подвергнутых восстановительной и окислительной обработкам, проведено в режимах дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола. Показано, что основными продуктами процессов являются ацетальдегид и этилен. В условиях окислительного дегидрирования максимальный выход ацетальдегида (73,4 %) при 93 % конверсии этанола на Ag-содержащем фосфате циркония наблюдался при 333 °С. Для Cu-содержащего образца наиболее предпочтительными являются условия дегидрирования: выход  $C_2H_4O$  – 75,3 % при 297 °С. Присутствие  $O_2$  в реакционной смеси приводит к появлению  $CO_x$ , процессы глубокого окисления спирта наиболее интенсивно протекают на Cu-содержащем фосфате циркония. Для Ag-содержащего сложного фосфата циркония, необработанного в восстановительной атмосфере, обнаружена двухпиковая активность по ацетальдегиду при 181 и 326 °С, что может быть связано с наличием частиц Ag разного размера на поверхности катализатора. Активными центрами образования альдегида являются частицы Ag и Cu. При температурах выше 300 °С в бескислородной среде преобладают продукты дегидратации этанола.

## Влияние характера взаимодействия компонентов в системе Ni/ультрадисперсный алмаз на каталитические свойства в гидрировании фенилацетилена

Ерохин А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Харланов А.Н.

*Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Москва  
ErokhinAleksey@gmail.com*

Ультрадисперсный алмаз является перспективным носителем для катализаторов различных процессов [1] благодаря уникальным свойствам, таким, как развитая поверхность, механическая и термическая стабильность, способность стабилизировать металл с помощью поверхностных функциональных групп.

В нашей работе исследовано влияние взаимодействия Ni и ультрадисперсного алмаза в нанесённой системе на каталитические свойства в реакции гидрирования фенилацетилена. Рассмотрено 3 вида ультрадисперсного алмаза, подвергнутого различной окислительной обработке ( $\text{HNO}_3$ <sub>(разб.)</sub>,  $\text{HNO}_3$ <sub>(конц.)</sub> и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sub>(конц.)</sub>), с разным составом и количеством поверхностных функциональных групп. Методами ПЭМ ВР и ИК адсорбированного СО показано, что в процессе формирования активного центра катализатора функциональные группы способствуют стабилизации наноразмерных частиц Ni и влияют на их электронные свойства. В образцах обнаружено 2 окисленные формы никеля: связанная с носителем и свободная. Показано, что более жёсткие условия окислительной обработки УДА способствуют повышению селективности гидрирования фенилацетилена до стирола в присутствии Ni/УДА катализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Гос. контракт № 02.740.11.0026) и РФФИ (гранты 10-03-00372-а и 11-03-00820-а).

Литература:

[1] Долматов В.Ю. *Успехи химии*. **2007**. Т. 76. №4. С. 375-397.

## Квантово-химическое исследование образования $\text{H}_2\text{O}_2$ на золотосодержащих кластерах

Белецкая А.В.<sup>1</sup>, Пичугина Д.А.<sup>1,2</sup>, Кузьменко Н.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
anbelna@rambler.ru

Наночастицы золота, нанесённые на различные носители, проявляют каталитическую активность в реакции синтеза пероксида водорода из кислорода и водорода. Использование биметаллических катализаторов, содержащих золото, и палладий позволяет существенно повысить селективность данной реакции.

Целью данной работы являлось изучение процесса образования пероксида водорода из кислорода и водорода на модельных кластерах  $\text{Au}_8$  и  $\text{Au}_4\text{Pd}_4$  методом функционала плотности с функционалом PBE и псевдопотенциалом SBK, эффективно учитывающим релятивистские поправки для золота и палладия.

$\text{Au}_8$  и  $\text{Au}_4\text{Pd}_4$  потенциально могут катализировать реакцию образования пероксида водорода из водорода и кислорода, так как на их поверхности наиболее предпочтительна молекулярная активация кислорода, что необходимо для селективного образования  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Адсорбция водорода на кластере золота проходит по диссоциативному механизму, присутствие кислорода способствует снижению энергии связывания водорода, облегчая миграцию атомов водорода по поверхности, что необходимо в реакции образования пероксида водорода.

Показано, что миграция водорода по поверхности кластера осуществляется в несколько стадий с низкими энергетическими барьерами. Важно отметить, что кластер  $\text{Au}_4\text{Pd}_4$  более активен в реакции прямого синтеза пероксида водорода, так как энергетический барьер миграции атома водорода к  $\text{OOH}\cdot$ , приводящего к образованию  $\text{H}_2\text{O}_2$  незначителен, и составляет 35,5 кДж/моль, что на 47 кДж/моль меньше, чем при образовании пероксида водорода на кластере  $\text{Au}_8$ .



**Влияние кислотно-основных свойств слоистых двойных гидроксидов на процесс формирования и каталитические свойства Pt-содержащих катализаторов дегидрирования пропана**

Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Казаков М.О., Гуляева Т.И.,  
Лихолобов В.А.

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск  
lusia\_stepanova@ihcp.oscsbras.ru*

Слоистые двойные гидроксиды типа гидротальцита (СДГ), представляют собой важный класс ионных слоистых соединений. Использование СДГ в качестве носителя позволяет вводить предшественник активного металла в межслоевое пространство в составе анионных комплексов с последующим формированием наночастиц металла в стесненных условиях слоистой структуры.

Целью данной работы являлось исследование влияния кислотно-основных свойств слоистого носителя на процесс формирования и свойства нанесенной платины. Варьирование кислотно-основных свойств СДГ проводилось посредством изменения состава (Mg, Zn, Li, Al) и соотношения катионов в гидроксидных слоях.

Основные свойства полученных СДГ и двойных оксидов охарактеризованы методами определения точки нулевого заряда поверхности и адсорбции диоксида углерода. Структурные и текстурные характеристики образцов исследованы методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Условия восстановления и дисперсность нанесенной платины определены методами термопрограммируемого восстановления (ТПВ) и хемосорбции СО и Н<sub>2</sub>. Влияние кислотно-основных свойств носителей на свойства полученных катализаторов Pt/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>x</sub> исследовано в модельной реакции дегидрирования пропана в сравнении с алюмоплатиновым катализатором (T<sub>р-ции</sub>=550°C, P=1 атм, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=0,25, МСПС=4г(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/гкат·ч).

## **Влияние модифицирующих добавок Ge, Ga, Ti, Zr на кислотность носителя катализаторов ароматизации C<sub>3</sub> – C<sub>7</sub>**

Киреева А.С., Пашков В.В., Удрас И.Е., Голинский Д.В.,  
Белый А.С.

*ИППУ СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, 644040, Омск  
struckaia@mail.ru*

Ранее было установлено, что модифицирование носителя трудно восстанавливаемыми металлами III-V групп изменяет льюисовскую кислотность носителя. Это приводит к изменению каталитических свойств катализаторов в реакциях ароматизации парафинов [1].

В ИППУ СО РАН разработана технология совместного превращения лёгких углеводородных газов (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) и бензиновой фракции. В настоящей работе проводились исследования эффектов модифицирования Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> элементами III (Ga) – IV (Ge, Ti, Zr) групп в реакции совместного превращения пропана и гептана.

Носители готовили путем пластификации AlOОН раствором щавелевой кислоты, с последующей экструдацией. После термической обработки на носитель наносили металлы из соответствующих хлоридов. После прокалки модифицированного носителя на его поверхность наносили платину в количестве 0,25 % масс.

Данные инфракрасной спектроскопии адсорбированного СО показали, что у модифицированных образцов происходит изменение кислотности носителя по сравнению с немодифицированным оксидом алюминия.

Изучение каталитических свойств полученных катализаторов, на основе модифицированных носителей, в модельной реакции совместного превращения пропана и гептана показало, что наиболее активным образцом является катализатор модифицированный Ga.

Литература:

[1] Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Паукштис Е.А., Белый А.С. //Кинетика и Катализ. 2010. т.51, №1. с.88-94

**Исследование методом EXAFS нанесенных Pd/Сибунит и (Pd-Ga)/Сибунит катализаторов селективного жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен**

Смирнова Н.С.<sup>1</sup>, Мироненко О.О.<sup>1</sup>, Шляпин Д.А.<sup>1</sup>,  
Цырульников П.Г.<sup>1</sup>, Кочубей Д.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения РАН, Омск*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
ns\_smirnova@ihcp.oscsbras.ru*

Исследовано состояние активного компонента и каталитические свойства образцов Pd/Сибунит и (Pd-Ga)/Сибунит, полученных пропиткой носителя из совместных растворов  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  и различных предшественников палладия: ( $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ) с последующим восстановлением в токе  $\text{H}_2$  при 200 °С.

Согласно EXAFS-спектрам, в образцах 1%Pd/Сибунит активный компонент присутствует, главным образом, в виде металла (расстояние Pd-Pd 2.75 Å). В модифицированных галлием образцах, полученных из  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , восстановление до металлического Pd происходит не полностью (наблюдаются пики, соответствующие расстояниям Pd-O (2.01 Å) и Pd-Cl (2.29 Å) соответственно).

Наибольшую селективность по этилену для катализатора Pd-Ga/Сибунит, приготовленного из  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена можно объяснить модифицирующим действием анионов  $\text{Cl}^-$ , остающихся в образце после восстановления в токе  $\text{H}_2$ , либо более интенсивным взаимодействием Pd и Ga вследствие нанесения из растворов, содержащих Pd и Ga в противоионах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-90727-моб\_ст.

**Катализаторы на основе Pd и Ga для  
жидкофазного селективного гидрирования  
ацетилен в этилен, приготовленные методом  
поверхностного самораспространяющегося  
термосинтеза (ПСТ)**

Мироненко О.О.<sup>1</sup>, Струихина Н.О.<sup>1</sup>, Смирнова Н.С.<sup>1</sup>,  
Кочубей Д.И.<sup>2</sup>, Гуляев Р.В.<sup>2</sup>, Боронин А.И.<sup>2</sup>, Стонкус О.А.<sup>2</sup>,  
Цырульников П.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ИППУ СО РАН, Омск*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*  
*shishkina\_oo@ihcp.oscsbras.ru*

Определены каталитические свойства (Pd-Ga)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, приготовленных традиционным способом и методом ПСТ. Состояние Pd и Ga в полученных образцах определено методами РФЭС, EXAFS, ПЭМ. Установлена связь между каталитическими свойствами и состоянием палладия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №08-03-00335 а, №10-03-90727–моб\_ст, №10-03-90729 – моб\_ст.

## Окисление СО на наноразмерном $\text{CeO}_2$

Загайнов И.В.<sup>1</sup>, Трусова Е.А.<sup>1</sup>, Хрущева А.А.<sup>1</sup>, Трутнев Н.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет инженерной экологии,  
Москва  
igorscience@gmail.com*

Оксид церия, один из наиболее часто используемых для очистки отходящих газов катализатор (удаление СО и УВ, восстановление  $\text{NO}_x$ , ТМК), в последнее время стали исследовать и в фотокатализе. В данной работе порошки  $\text{CeO}_2$  с размером кристаллитов 10-50 нм получали модифицированным золь-гель синтезом и затем испытывали в окислении СО, которое проводили в проточном микрореакторе с неподвижным слоем катализатора при объемной скорости  $1800 \text{ ч}^{-1}$ . В состав модельной смеси входили: СО – 4 об.%,  $\text{O}_2$  – 8 об.% и  $\text{N}_2$ . Текстуру и морфологию порошков  $\text{CeO}_2$  изучали методами РФА, ПЭМ и адсорбцией-десорбцией  $\text{N}_2$ . Исследовано влияние на дисперсность, характер пористости и удельную поверхность  $\text{CeO}_2$  следующих условий синтеза: наличие в реакционной массе комплексообразователя, характер ПАВ и исходная величина мольного отношения ПАВ/Се. Отдельный эксперимент был поставлен для установления влияния криообработки золя на морфологию получаемых порошков.

Полученные порошки  $\text{CeO}_2$ , со структурой типа флюорита и размером кристаллитов 10-50 нм, имели мезо- или микро-мезопористую структуру с диаметром пор  $\leq 4$  нм. Установлено, что обработка золя жидким  $\text{N}_2$  ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) позволяла практически на порядок повысить дисперсность (до 7-8 нм) и удельную поверхность (с 10 до  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

При тестировании полученных нанопорошков  $\text{CeO}_2$  в окислении СО установлены зависимости в ряду «условия синтеза – структура – каталитическая способность».

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00917-а, Программы фундаментальных исследований № 21 Президиума РАН и Программы № 7 ОХНМ РАН.*

**Приготовление катализаторов Ag/стеклоткань  
импульсным термосинтезом и их исследование  
в реакции окислительного дегидрирования  
метанола (ОДМ)**

Котолевич Ю.С.<sup>1</sup>, Сукнев А.П.<sup>2</sup>, Цырульников П.Г.<sup>1</sup>, Гончаров В.Б.<sup>2</sup>,  
Бальжинимаев Б.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ИППУ СО РАН, Омск*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*  
*fokina\_ys@ihcp.oscsbras.ru*

Исследовано влияние содержания серебра в нанесённых на стеклоткань катализаторах Ag/СТ на их каталитические свойства в реакции ОДМ. Часть результатов приведена в таблице 1. Проведено сравнение с обычными катализаторами ОДМ (при 370).

Таблица 1. Каталитические свойства Ag/СТ

Образец	Содержание Ag, %	X, %	S, %
1	10	52	90
2	14	68	86

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-03-00451 а.

**Синтез и исследование Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>  
катализаторов, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>,  
в реакции изомеризации н-гексана**

Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д.,  
Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
lbikmetova@mail.ru*

Изомеризация легкой части прямогонной бензиновой фракции является одним из способов получения качественного высокооктанового компонента моторных топлив. В настоящее время остается актуальным поиск новых способов синтеза активных и селективных катализаторов для данного процесса. Достоинства катализаторов Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> на оксидных носителях SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состоят в оптимальном сочетании высокой активности и селективности с устойчивостью к различным каталитическим ядам.

В работе были приготовлены Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> катализаторы, нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки А-64 (S<sub>уд.</sub>=190 м<sup>2</sup>/г и V<sub>пор</sub>=0,6 см<sup>3</sup>) и SiO<sub>2</sub> (S<sub>уд.</sub>=340 м<sup>2</sup>/г и V<sub>пор</sub>=1,0 см<sup>3</sup>). Катализаторы готовили пропиткой носителей водным раствором Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с последующим прокаливанием в диапазоне T=550-750°C.

В работе было изучено влияние концентрации активного компонента SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>, которую варьировали числом пропиток, скорости сушки катализатора после пропитки носителя раствором Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Показано, что скорость сушки влияет на распределение активного вещества в объеме носителя и вынос его на поверхность гранул. Изучено влияние температуры прокаливания на формирование активной тетрагональной фазы t-ZrO<sub>2</sub>. При приготовлении катализаторов изменяли концентрацию SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ионов, определяющих кислотные свойства системы.

В работе показано влияние исследованных параметров на каталитическую активность образцов в реакции изомеризации н-гексана.

## Синтез и исследование Fe-содержащих катализаторов алкилирования бензола

Шуваева М.А.<sup>1</sup>, Нуждин А.Л.<sup>1</sup>, Баюков О.А.<sup>2</sup>, Мартьянов О.Н.<sup>1</sup>,  
Бухтиярова Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт физики СО РАН, Красноярск*  
*mas@catalysis.ru*

Жидкофазное алкилирование ароматических соединений бензилхлоридом на гетерогенных катализаторах имеет важное практическое значение для производства промежуточных соединений процессов тонкого органического синтеза.

В данной работе предложен простой и воспроизводимый способ получения Fe/SiO<sub>2</sub> катализаторов, проявляющих высокую активность в реакции алкилирования бензола бензилхлоридом. Влияние температуры прокаливания на активность образцов обсуждается в связи с генезисом природы Fe-содержащих частиц.

Катализаторы приготовлены методом пропитки SiO<sub>2</sub> раствором сульфата Fe (II) с последующей термообработкой при разных температурах. Установлено, что образец, прокаленный при 400°C, обеспечивает 100% конверсию бензилхлорида в интервале температур 25-70°C. Селективность не зависит от температуры проведения реакции, регулируется соотношением реагентов. По-видимому, активность обеспечивается координационно-ненасыщенными атомами железа в составе сложных окси- и гидроксисульфатов железа, образование которых на поверхности силикагеля подтверждается данными Мессбауэровской спектроскопии. При увеличении температуры прокаливания выше 400°C начинается удаление сульфатных групп и образование ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не проявляющего активность в реакции алкилирования. Приводятся доказательства протекания реакции на поверхности гетерогенного катализатора, предложен способ его регенерации, обеспечивающий высокую активность при повторном использовании.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума РАН (программа №27, проект № 46).



## Катализаторы Pt/MOR для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций

Белопухов Е.А., Белый А.С., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
eugebel@yandex.ru*

Процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций разработан с целью удаления из автомобильного топлива экологически небезопасного компонента – бензола. В данном процессе последовательно происходит насыщение бензола до циклогексана и изомеризация последнего в метилциклопентан. Это позволяет наряду с увеличением степени изомеризации парафиновой части сырьевой фракции компенсировать потери октанового числа.

В качестве катализаторов гидроизомеризации исследована система Pt/H-MOR, при этом, в качестве связующего компонента катализатора использован  $Al_2O_3$ . В работе представлены данные по исследованию дисперсности и зарядового состояния платины, ее локализации на цеолитсодержащем носителе. Методом термопрограммируемой десорбции аммиака исследована кислотность носителей и катализаторов.

Каталитические свойства приготовленных катализаторов изучены в реакциях превращения модельного сырья бензол + н-гептан.

Показано, что на исследованных каталитических системах гидрирование бензола протекает полностью с последующей изомеризацией образовавшегося циклогексана с достижением равновесного выхода метилциклопентана. Реакция протекает в термодинамически благоприятной области температур 280-310°C, при минимальном количестве побочных продуктов крекинга гептанов.

## Переработка природного и попутных нефтяных газов в углеводороды

Ионин Д.А., Букина З.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва  
ionin@ips.ac.ru*

Сегодня наиболее перспективной является новая схема получения углеводородов из синтез-газа через диметиловый эфир (ДМЭ). Однако химия ДМЭ изучена относительно мало и число разработок процессов на его основе весьма ограничено.

В ИНХС РАН разработана технология высокоселективного получения углеводородов бензинового ряда из СО и Н<sub>2</sub> через ДМЭ без его промежуточного выделения. На первой стадии синтез-газ, который может быть получен из практически любого углеродсодержащего сырья (ПГ, ПНГ и др.), превращается в диметиловый эфир и/или метанол.

Конечным продуктом разработанной технологии являются углеводороды C<sub>5+</sub>. Установлено, что содержание водорода в исходной смеси сильно влияет на состав получаемых углеводородов. Причем в зависимости от состава синтез-газа, идущего на стадию получения ДМЭ, можно получать как высокооктановый бензин, так и смесь углеводородов с низким содержанием ароматических соединений. Последняя является аналогом легкого газового конденсата и может быть использована в качестве продукта переработки ПНГ для закачки в нефтетрубопровод.

Разработан катализатор для этого процесса на основе высококремнистого цеолита типа H-ZSM-5. На промышленном оборудовании наработаны опытно-промышленные партии катализаторов синтеза ДМЭ (НИАП, Новомосковск) и синтеза углеводородов (ОАО "Ангарский завод К и ОС").

Таким образом, ИНХС РАН предлагает принципиально новый путь химической утилизации попутного газа на отдаленных промыслах с получением смеси углеводородов, характеризующейся:

- таким же пределом выкипания, как и прягонный бензин;
- низким содержанием ароматических соединений и твердых n-парафинов C<sub>19+</sub>;
- прекрасной смешиваемостью с любыми нефтями.

## Дизайн нанокompозитных материалов на основе оксидов $\text{Bi}$ и $\text{Mn}$ для селективного выделения кислорода в мембранных реакторах

Арапова М.В.<sup>1,2</sup>, Мезенцева Н.В.<sup>1</sup>, Герасимов Е.Ю.<sup>1</sup>, Кригер Т.А.<sup>1</sup>, Аликина Г.М.<sup>1</sup>, Федорова Ю.Е.<sup>1</sup>, Пелипенко В.В.<sup>1</sup>, Садыков В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*  
*mnv@catalysis.ru*

Дизайн материалов со смешанной ионной-электронной проводимостью является одной из важнейших задач в области создания среднетемпературных ТОТЭ и кислородпроводящих мембран, в том числе для получения синтез-газа и водорода из биотоплив. Висмут-содержащие материалы привлекают особое внимание благодаря высокой кислородной подвижности при средних температурах и пониженных температурах спекания.

В данной работе с использованием метода Пекини синтезированы оксиды со структурой перовскита  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$  (P) и флюорита  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$  (F). Композиты синтезированы методом ультразвукового диспергирования смеси оксидов в изопропанолe с последующей сушкой и прокалкой на воздухе.

Влияние химического состава оксидов, соотношения фаз в композитах и температуры спекания на морфологию, структуру и диффузионные характеристики кислорода было изучено с использованием комплекса физико-химических методов. Наиболее перспективные составы были нанесены в качестве кислородпроводящих слоев на подложки из алитированного пенионикеля и тестированы в мембранах для селективного выделения кислорода из воздуха.

**Каталитические свойства Cu-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>  
катализаторов избирательного окисления СО  
в реакции окисления водорода**

Гуральский А.В.<sup>1</sup>, Космамбетова Г.Р.<sup>1</sup>, Мороз Э.М.<sup>2</sup>,  
Гриценко В.И.<sup>1</sup>, Стрижак П.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН  
Украины, Киев, Украина*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
art\_gur@mail.ru*

Изучено влияние структурных и текстурных характеристик диоксида циркония на состояние нанесенных на него оксидов меди и церия, а также каталитические свойства полученных оксидных медь-церий-циркониевых катализаторов в реакции окисления водорода, которая является нежелательной при очистке обогащенных водородом газовых смесей от примесей монооксида углерода. Варьирование размера частиц и величины удельной поверхности носителей на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония достигалось путем регулирования температуры их конечного прогрева (300-1000°C).

Показано, что показатель конверсии кислорода существенным образом зависит от величины удельной поверхности катализаторов. На образцах с высокой удельной поверхностью (CuCeZr-300 и CuCeZr-400) окисление водорода начинается при 120-130°C, и уже при 140°C достигается 100%-ная конверсия кислорода. На образцах с низкой удельной поверхностью (CuCeZr-900 и CuCeZr-1000) окисление водорода начинается только при 130-150°C.

Более высокую избирательность по отношению к окислению монооксида углерода оксидных медь-церий-циркониевых катализаторов, приготовленных с использованием носителей с низкой удельной поверхностью, можно объяснить, тем, что окисление СО и водорода происходит на различных участках поверхности. Водород легче окисляется на восстановленной меди, доля которой выше в катализаторах с развитой поверхностью.

## Промотирование катализаторов синтеза Фишера–Тропша высокодисперсным кобальтом

Ермолаев И.С.<sup>1</sup>, Ермолаев В.С.<sup>1,2</sup>, Митберг Э.Б.<sup>1</sup>, Мордкович В.З.<sup>1,2</sup>,  
Синева Л.В.<sup>1</sup>, Соломоник И.Г.<sup>1,2</sup>, Хатькова Е.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных  
материалов, Троицк*

<sup>2</sup>*ООО «ИНФРА Технологии», Москва  
ermolaevis@tisnum.ru*

Производительность катализаторов синтеза Фишера–Тропша в условиях высоких нагрузок по синтез-газу зависит от эффективности тепло- и массопереноса в каталитическом слое. Одним из путей для обеспечения такой эффективности является введение в состав катализатора теплопроводящих материалов [1], например, алюминия [2] и высокодисперсного кобальта [3].

Целью данной работы явилось изучение влияния типа и количества металлического Со на поведение катализаторов в синтезе жидких углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>.

Высокодисперсный кобальт в виде порошка с размером частиц 1,2×1,2 и 2,8×0,9 мкм, полученного из карбонила Со или сплава Ренея соответственно, вводили на стадии приготовления носителя. Синтез проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 2 МПа и 170–240°С.

Все образцы, промотированные высокодисперсным кобальтом, были более производительными по углеводородам C<sub>5+</sub> в синтезе Фишера–Тропша, чем непромотированные. Наибольшая производительность ~600 г/кг/ч была получена в присутствии катализатора, содержащего 10% Со Ренея в составе носителя и 10% Со, нанесенного на носитель пропиткой.

Литература:

[1] Международная заявка WO 2004069407, 2004.

[2] Патент RU 2256501, 2004.

[3] Патент RU 2405625, 2009.

## Окислительный пиролиз метана на фехралевых спиралях

Сигаева С.С., Цырульников П. Г.

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов СОРАН, Омск  
s\_in\_cube@mail.ru*

В литературе исследование реакций окислительных превращений метана, в основном, проводят в реакторах с неподвижным слоем катализатора и с нагревом реакционной смеси, поступающей на катализатор. В нашей работе фехралевую спираль, расположенную поперечно газовому потоку, содержащему метан, кислород и азот, нагревали до 800 – 1100 °С электрическим током. При этом "закалка" продуктов реакции происходила за счёт проскока части холодного газа и его смешения с продуктами, образующимися на спирали и в прилегающем к спирали газовом слое. Наряду с этим способом, исследовали окислительный пиролиз метана традиционно, подавая предварительно нагретую смесь на холодную спираль – катализатор. В данном исследовании в качестве катализатора был взят специально обработанный фехраль.

Было исследовано влияние условий протекания реакции на конверсию метана и селективность по C<sub>2</sub>-продуктам. Катализатор исследовали в условиях безкислородной конверсии метана и в присутствии кислорода при соотношениях метан : кислород 15:1 и 9:1. В качестве газа-разбавителя были взяты N<sub>2</sub>, Ar, He. Было установлено, что на селективность по C<sub>2</sub> – продуктам оказывают влияние метод проведения реакции, скорость потока, концентрация метана в смеси, а также физические характеристики газовой фазы, определяемые, главным образом, инертным газом - разбавителем.

## Получение водорода по реакции водяного риформинга компонентов биомассы

Кирилин А.В.<sup>1,2</sup>, Токарев А.В.<sup>1</sup>, Кустов Л.М.<sup>2</sup>, Мурзин Д.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет Або Академи, Турку, Финляндия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Зелинского РАН, Москва  
akirilin@abo.fi

Жидкофазный риформинг компонентов биомассы является важным каталитическим процессом для получения водорода и компонентов жидких топлив [1,2].

В настоящей работе было исследовано превращение различных компонентов биомассы таких, как сахарные спирты (ксилитол, сорбитол) и моносахариды (глюкоза, галактоза, манноза) в водных растворах (1-30 вес.%) с целью получения водорода по реакции каталитического жидкофазного риформинга в реакторе проточного типа (210-225°C, 1г катализатора, 0,6-3ч<sup>-1</sup>). Реакцию изучали на металлическом нанесенном катализаторе 5 вес.% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa, F 214 XSP, дисперсность 34%, фракция 150-250 мкм).

Выход водорода линейно зависит от времени контакта и составляет 10-19% (в случае сорбитола). Основным газовым продуктом является СО<sub>2</sub> (до 88%). Содержание углеродсодержащих продуктов в газовой фазе (2-73%) и селективность по алканам (11-29%) падают с увеличением объемной скорости. Содержание СО в смеси крайне низко в силу реакции конверсии водяного пара в выбранных экспериментальных условиях. В жидкой фазе обнаружено присутствие различных классов органических веществ: спирты, кетоны, алифатические кислоты, простые циклические эфиры и др. Соотношение водорода к другим компонентам, присутствующим в газовой фазе, а также низкое содержание СО, делают процесс селективного получения водорода из возобновляемого сырья очень перспективным.

Литература:

[1] Huber G. W., Iborra S., Corma A., *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4044-4098.

[2] Kirilin A.V., Tokarev A.V., Murzina E.V., Kustov L.M., Mikkola J.-P., Murzin D.Yu., *ChemSusChem*, **2010**, 3, 708-718.

## **Исследование взаимосвязи кинетических закономерностей процесса дегидрирования парафинов с физическими свойствами катализаторов**

Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск  
ravix@sibmail.com*

Дегидрирование парафинов для получения соответствующих олефинов имеет фундаментальное значение для нефтехимической промышленности. Главным образом, этот процесс используется для создания синтетических моющих средств. Катализаторы дегидрирования представляют собой платину и промотирующие добавки на носителе [1]. Решить проблему выбора и тестирования катализаторов позволяет метод математического моделирования.

В ходе решения обратной кинетической задачи для процесса дегидрирования высших парафинов для каждого конкретного катализатора определяются кинетические параметры реакций, включенных в математическую модель процесса. Очевидно, что кинетические параметры реакций определяются химическим составом катализатора и набором структурных физических свойств, таких как удельная поверхность, порозность и др. [2]

Предложен способ количественной оценки активности, селективности и стабильности Pt-катализаторов дегидрирования высших парафинов. Используются результаты промышленных экспериментов в широком диапазоне изменения технологических условий и углеводородного состава перерабатываемого сырья. Показано влияние химического состава и структурных характеристик образцов катализаторов на их кинетические свойства.

Литература:

[1] Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 625 с.

[2] Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды.— Новосибирск: Наука, 1987. – 537 с.



## Copper supported catalysts in steam reforming of methanol

Mierczynski P., Maniecki T.P., Jozwiak W.K.

*Technical University of Lodz, Zeromskiego 116, Poland  
mierczyn25@wp.pl*

Hydrogen is a carbon free energy carrier and can it be easily obtained from decomposition, steam reforming or partial oxidation of methanol. One of the most attractive catalytic process for hydrogen production by steam reforming of methanol, because it produces 3 mol of hydrogen per mol of methanol.

**Experimental and Discussion** - The monometallic copper Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supported catalysts were prepared by conventional impregnation methods. The support ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained by coprecipitation method then was impregnated by appropriate aqueous solution of copper nitrate. Then those systems were dried and calcined 4h in air at 400°C. The metal loading was 5%, 10%, 20% wt.. The physicochemical properties of catalysts were examined by BET, XRD, NH<sub>3</sub>-TPD CO chemisorption method and TPR methods. The activity tests in methanol decomposition, methanol steam reforming were carried out over copper catalysts in the temperature range 160 to 320°C in a flow quartz reactor under atmospheric pressure (H<sub>2</sub>O : CH<sub>3</sub>OH = 1).

The formation of spinel ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure during calcination process was proved by XRD technique. The introduction of copper ions into ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure caused the formation of spinel CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure and decrease of specific surface area. Activity tests in steam reforming of methanol carried out for all systems showed that the highest activity exhibited 20%Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which showed about 50 % methanol conversion at 200°C. The conversion of methanol depends strongly on the metallic surface area of copper. Catalysts with the highest copper content showed the higher hydrogen yield and conversion of methanol at lower temperature in comparison to other systems. Methanol steam reforming is favourable on copper catalyst due to no CO formation.

## Моделирование процесса алкилирования бензола с учетом изменения активности катализатора

Фетисова В.А., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*  
*FetisovaVA@mail.ru*

В связи с дефицитом линейных алкилбензолов на отечественном рынке, задача повышения эффективности промышленного процесса алкилирования является актуальной. Для того чтобы повысить адекватность модели, необходимо учесть изменение активности катализатора (фтороводорода) во времени.

Как известно, проблема потери активности катализаторов процессов алкилирования достаточно распространена и связана с взаимодействием катализаторов с кислоторастворимыми маслами [1]. При проведении процесса алкилирования на промышленной установке загрязнение катализатора приводит к необходимости постоянного отвода части фтороводорода на регенерацию [2].

Выполненные исследования показали, что примеси диолефинов в сырье приводят к образованию диалкилбензолов с непредельными боковыми цепями [3]. Анализ литературных и экспериментальных данных показал, что именно эти вещества снижают активность катализатора. Скорость дезактивации катализатора зависит от состава сырья реактора алкилирования и технологических режимов.

Математическая модель процесса была дополнена функцией изменения активности катализатора, что позволит прогнозировать изменение скоростей химических реакций, а также повысить точность расчета показателей качества продуктов.

Литература:

- [1] A.S. Berenblyum, L.V. Ovsyannikova, E.A. Katsman, J. Zavilla, S.I. Hommeltoft, Yu.Z. Karasev. *Applied Catalysis A: General* **2002**, 232, p. 51–58.
- [2] П.Г. Баннов. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 625 с.
- [3] Fetisova V.A., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V. *Catalysis in Industry* **2010**, 2, 1, p. 55-61.

## The influence of alkali ions on the catalytic performance of Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis reaction

Maniecki T.P., Kaczorowski P., Bawolak – Olczak K., Mierczyński P., Józwiak W.K.

*Technical University of Lodz. Institute of General and Ecological Chemistry 90 – 924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, Poland  
tmanieck@p.lodz.pl*

The aim of this work was to determine the effect of alkali ions on catalytic properties of Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis reaction

The chromium and aluminum nitrates were used as a support material precursors. The CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trioxides were prepared by co-precipitation of copper, chromium and aluminum hydroxides using sodium, potassium, lithium and ammonia hydroxides

The copper content was in the range 10-60 %wt. The samples were dried and calcined for 3 h in air at 400 °C. Catalysts were tested in methanol synthesis (from CO and H<sub>2</sub>) under pressure of 40 bar, prior to tests were reduced in 5% H<sub>2</sub>-95% Ar mixture at 300°C. Catalytic activity were determined at two temperatures 180 and 260 °C respectively.

The physicochemical properties were determined by: BET, TPR, ICP, XRD “in situ” TOF-SIMS and SEM EDS techniques.

The methanol yield was in the range of 30 – 140 g CH<sub>3</sub>OH per kg catalyst per hour dependently on the copper content and alkali ions promotion.

Catalysts doped by alkali ions were much more active in comparison to not promoted systems. Ammonia co-precipitated catalyst achieved methanol yield up to 40 g<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>/kg<sub>cat</sub>/s in comparison to 130 g<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>/kg<sub>cat</sub>/s in the case of potassium doped catalysts.

The quantity of copper also influence strongly on methanol yield and its increases with the growth of copper content.

**Acknowledgments** - The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council supports (Grant No. 0680/B/H03/2011/40) is gratefully acknowledged.

## **Наногетерогенные железосодержащие катализаторы для синтеза Фишера-Тропша**

Лядов А.С., Крылова А.Ю., Хаджиев С.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
(ИНХС РАН), Ленинский проспект, 29, Москва  
lyadov@ips.ac.ru*

Разработана уникальная технология синтеза наноразмерного железосодержащего катализатора для проведения синтеза Фишера-Тропша. Его особенность состоит в том, что приготовление, активацию и синтез осуществляют непосредственно в каталитическом реакторе. Катализаторы готовят разложением раствора прекурсора и промоторов в углеводородной среде. При этом протекает формирование устойчивой суспензии катализатора в углеводородной среде, содержащей наночастицы размером 20-25 нм. На основании данных реологического исследования системы нанокатализатор–углеводородная среда было установлено, что в системе имеет место образование определенной структуры, что приводит к ее высокой стабильности. С помощью магнитных измерений *in situ* удалось получить данные об изменении фазового состава каталитической системы в процессе ее формирования, активации и проведения синтеза Фишера-Тропша. При протекании синтеза Фишера-Тропша на наногетерогенных катализаторах выявлен ряд важных закономерностей. В частности установлено, что  $\text{CO}_2$  является не только продуктом побочной реакции водяного газа, но и образуется как первичный продукт. Установлено, что водный слой продуктов представлен в основном спиртами, молекулярно-массовое распределение которых не подчиняется закону Шульца-Флори. Высказано предположение, что эти соединения образуются не по традиционной схеме полиприсоединения оксиметиленовых радикалов, а за счет внедрения СО в растущую углеводородную цепь.





**Симпозиум I.  
«Каталитический органический  
синтез»,  
посвященный 150-летию со дня  
рождения Н.Д. Зелинского**

**Ключевые лекции**

КЛ-СІ-1 ÷ КЛ-СІ-5

**Устные доклады**

УД-СІ-1 ÷ УД-СІ-8



**Основополагающие исследования  
Н.Д. Зелинского в области каталитического  
органического синтеза**

Усачев Н.Я.

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва  
ny@ioc.ac.ru*

За 70 лет своей научной деятельности Н.Д. Зелинский опубликовал свыше 700 научных работ, многие из которых вошли в золотой фонд мировой химии. С его исследованиями неразрывно связано возникновение и развитие таких методов в органическом катализе, которые играют основную роль в современном синтезе разнообразных соединений и переработке углеводородного сырья.

Использование галогенидов Al позволило впервые провести расширение пентаметиленового цикла в шестичленный. Было установлено, что в мягких условиях на черни Pt или Pd протекает дегидрирование (ароматизация) циклогексана в бензол и его гидрирование в  $C_6H_{12}$ . Работы в этом направлении показали возможность превращения циклогексена и его производных в цикланы и ароматические соединения (необратимый катализ). Выдающимся открытием стало осуществление ароматизации алканов. Много нового внесено в химию спиранов и их каталитические превращения. Большой интерес представляют исследования каталитических свойств металлов VIII группы в реакциях гетероциклических соединений с участием водорода. В крекинге углеводородов установлена высокая эффективность алюмосиликатных и оксидных катализаторов. Важные результаты для окислительного катализа получены при создании производства фталевого ангидрида из нафталина.

Своими работами Н.Д. Зелинский вписал блестящую страницу в современное учение о катализе.



**Гомогенные, гетерогенные и наноразмерные  
каталитические системы в органическом синтезе:  
образование связей углерод-углерод и  
углерод-гетероатом**

Анаников В. П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр. 47, Москва  
val@ioc.ac.ru*

В докладе будет рассматриваться вопрос о взаимосвязи между гомогенными, гетерогенными и наноразмерными каталитическими системами при проведении реакций в жидкой среде (органические растворители, вода, ионные жидкости, расплавы и др.). В качестве примеров образования связей углерод-углерод взяты широко известные реакции кросс-сочетания, для которых получены данные с использованием разных типов каталитических систем. В качестве примеров образования связей углерод-гетероатом рассматриваются стерео- и региоселективные каталитические методы присоединения молекул со связями Е-Н и Е-Е к алкинам ( $E = S, Se, P$ ), приводящие к получению важных классов соединений – функционализированных олефинов и диенов. Область применения реакций кросс-сочетания и реакций присоединения сфокусирована на проблемах тонкого органического синтеза [1-2].

Литература:

- [1] Анаников В.П., Белецкая И.П., *Российские нанотехнологии*, **2009**, т. 4, № 7-8, 56-67.  
[2] Beletskaya I. P., Ananikov V. P., *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1596-1636.

## **Создание супрамолекулярных катализаторов для нефтехимического и органического синтеза: от двухфазных систем к гибридным материалам**

Караханов Э.А.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва  
kar@petrol.chem.msu.ru*

Супрамолекулярные катализаторы и каталитические системы обладают высокой активностью и уникальной селективностью благодаря связыванию и предориентации субстрата за счет супрамолекулярных взаимодействий. Управление такими процессами является ключевым фактором для регулирования свойств катализатора.

В докладе анализируются подходы к созданию различных типов каталитических систем, таких как

- металлокомплексные катализаторы для проведения реакций в двухфазных системах вода-субстрат или ионная жидкость-субстрат на основе растворимых полимеров и молекулярных рецепторов, способных к образованию комплексов «гость-хозяин»;
- металлокомплексные каталитические системы на основе макромолекулярных лигандов, полученных методом молекулярного импринтинга;
- наноструктурированные катализаторы на основе дендримеров и дендримерсодержащих сетчатых полимеров;
- гибридные материалы, содержащие наночастицы и комплексы металлов, стабилизированные полимерами, иммобилизованными на неорганических носителях.

Обсуждаются основные особенности таких систем в реакциях гидрирования, гидроформилирования, Вакер-окисления, гидроксилрования, эпоксидирования, кросс-сочетания и др.

**Хиральные органокатализаторы,  
модифицированные ионными группами: синтез и  
применение в асимметрическом катализе**

Злотин С.Г., Кучеренко А.С., Сюткин Д.Е., Мальцев О.В.,  
Кочетков С.В.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский просп. 47, 119991, Москва  
zlotin@ioc.ac.ru*

Асимметрический органокатализ – бурно развивающееся направление органической химии. Однако, эффективные органокатализаторы довольно дороги, что делает актуальной их регенерацию. Мы предлагаем способ решения этой проблемы путем включения в состав катализаторов ионных групп, которые уменьшают их растворимость в используемых растворителях и облегчают отделение от продуктов. При этом, варьируя строение катиона и аниона, можно влиять на свойства катализатора.

В присутствии модифицированных  $\alpha$ -аминокислот и их амидов, альдегиды и кетоны образуют хиральные альдоли, включая полупродукты для получения углеводов и других природных соединений. Значения диастерео- (*dr* до 99:1) и энантиоселективности (*ee* до 99%) сопоставимы с показателями ферментативных реакций. Катализируемые модифицированными (S)- и (R)- $\alpha,\alpha$ -диарилпролинолами реакции  $\alpha,\beta$ -еналей с C- и N-нуклеофилами дают энантиомерные аддукты Михаэля (выход до 98%, *ee* до 99%), в том числе соединения, используемые в синтезах лекарств для лечения болезней ЦНС и важнейших хиральных  $\beta$ -аминокислот. Разработанные органокатализаторы высокоэффективны, экологически чисты (отсутствие металлов), легко регенерируются и могут использоваться многократно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, контракт № 02.740.11.0630, и РФФИ, гранты 09-03-00384 и 09-03-12164.

## Молекулярный дизайн катализаторов и механизмы реакций с участием норборнадиена

Флид В.Р.

*Московская государственная академия тонкой химической  
технологии им. М.В. Ломоносова, Москва  
vitaly-flid@yandex.ru*

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Сочетание синтетических приемов как таких гомодимеризация и содимеризация, нетрадиционное аллилирование и метатезис широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения новых карбоциклических структур.

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных малоизучены и требуют комплексного подхода к дизайну катализаторов. На примере реакций гомодимеризации, содимеризации и аллилирования НБД показана возможность регулирования скоростью и селективностью различных уровней. Подробно исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Осуществлено квантово-химическое моделирование процессов с участием НБД. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Их строение и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей различной реакционной способности и представляющих практический интерес.

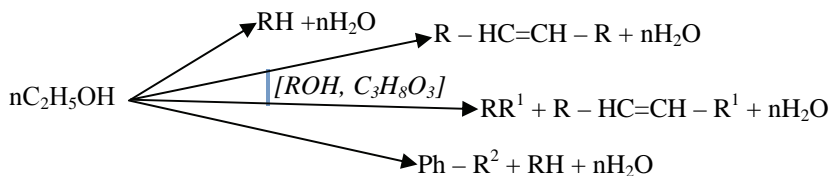
Разработаны эффективные гетерогенные металлокомплексные катализаторы, выявлены особенности механизма их действия.

## Каталитические превращения спиртов в углеводороды различных классов – путь к получению биотоплив

Чистяков А.В., Мурзин В.Ю., Чудакова М.В., Губанов М.А.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва  
chistyakov@ips.ac.ru*

В настоящей работе представлены результаты по превращению этанола и смеси этанола совместно с со спиртами - гомологами C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, а также глицерином в алкановую, олефиновую, ароматическую фракции C<sub>3</sub>-C<sub>10+</sub> в присутствии катализаторов, содержащих наноразмерные моно- и полиметаллические активные компоненты, нанесенные на носители различной природы (маршруты 1-4).



где R – C<sub>3+</sub>; R<sup>1</sup>-радикал из спиртового со-реагента с C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> – H, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>

Реакции превращения спиртов протекают при температуре 350–400°C в инертной среде. Водород, необходимый для образования алканов поставляется из части исходного этанола в результате протекания параллельных реакций дегидрирования.

С использованием структурных методов анализа обсуждается генезис используемых каталитических систем и влияние строения кластеров активных компонентов на их селективность в описанных реакциях.

## Металлокомплексный механизм активации алканов галогенидами алюминия и переходных металлов

Шилина М.И.

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва  
mish@kinet.chem.msu.ru*

Ранее выявлено новое направление селективных превращений парафинов в мягких условиях [1]. Под действием биметаллических комплексов галогенидов алюминия и переходных металлов наряду с алканами изо-строения с высоким выходом образуются продукты, не типичные для традиционных кислотных катализаторов, – алканы нормального строения с числом атомов углерода, меньшим на единицу в сравнении с исходным. Доля легких продуктов крекинга при этом не превышает 10 % против 70-80% для индивидуального хлорида алюминия. В данной работе с использованием низкотемпературной ИК-спектроскопии *in situ* и квантово-химических DFT расчетов найдены возможные пути превращений алканов по нетрадиционному направлению. Установлено, что в присутствии галогенидов алюминия и переходных металлов протекание конверсии парафинов по карбокатионному механизму маловероятно. Ключевую роль в активации углеводородов играют координационно ненасыщенные ионы переходного металла, входящие в состав ионных биметаллических комплексов. Окислительное присоединение по связям С-С и С-Н алканов приводит к образованию продуктов метатезиса и изомеризации [2].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 08-03-00403.

Литература:

- [1] Шилина М.И., Бахарев Р.В., Смирнов В.В., *Доклады АН*, **2005**, 401, 779  
[2] Глориозов И.П., Жидомиров Г.М., Шилина М.И., *Известия АН, Сер. химическая*, **2010**, 1821

## Новые эффективные катализаторы углекислотной конверсии метана

Тюняев А.А.<sup>1</sup>, Пархоменко К.В.<sup>2</sup>, Рожер А.-С.<sup>2</sup>, Дедов А.Г.<sup>1</sup>,  
Локтев А.С.<sup>1</sup>, Моисеев И.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Российский государственный университет нефти и газа,  
Ленинский пр., 65, Москва*

<sup>2</sup>*Лаборатория материалов, поверхностей и процессов для  
катализа, Страсбургский университет, Страсбург, Франция  
genchem@gubkin.ru*

Исследована реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) в присутствии новых катализаторов - Ni/SiO<sub>2</sub> и Rh-Ni/SiO<sub>2</sub> аморфных мезопористых металлосиликатов, приготовленных методом золь-гель синтеза. В результате проведенных исследований установлено, что данные материалы, в составе которых присутствует относительно небольшое количество никеля: 3-4% масс, проявляют высокую активность (конверсия метана 85%, конверсия CO<sub>2</sub> 90%) и селективность (80% селективность по H<sub>2</sub> и 60% селективность по СО) в реакции УКМ, а также характеризуются высокой стабильностью при использовании реакционных смесей, не разбавленных инертным газом.

Комплексное исследование структурных характеристик новых силикатных катализаторов показало, что их высокая каталитическая активность обусловлена дисперсностью никеля в составе силикатной матрицы. Данный эффект достигнут за счет введения металла в состав катализатора непосредственно на стадии его синтеза.

Исследования поддержаны грантом РФФИ 10-03-00582-а, Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и программой «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», проект 9762.

## Карбонилирование олефинов, спиртов и бензилхлоридов в среде ионных жидкостей

Елисеев О.Л., Бондаренко Т.Н., Лapidус А.Л.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
oleg@ioc.ac.ru*

Систематически исследованы катализируемые соединениями Pd реакции карбонилирование олефинов, спиртов и бензилхлоридов в среде ионных жидкостей — солей  $\text{NBu}_4^+$  и  $[\text{bmim}]^+$  — с образованием карбоновых кислот и их эфиров. Активность и селективность катализатора определяется природой аниона ИЖ. Бромид-содержащие ИЖ стабилизируют «безлигандный» Pd в форме наноразмерной суспензии, что позволяет отказаться от использования органофосфинов в составе каталитического предшественника. В то же время присутствие хлорид-аниона увеличивает региоселективность в карбонилировании стирола.

На основании кинетических измерений, данных по влиянию давления и природы аниона ИЖ на активность и региоселективность катализатора предложена схема реакции карбонилирования 1-фенилэтанола, включающая два маршрута: (а) дегидратацию до стирола с последующим его карбонилированием и (б) нуклеофильное замещение  $\text{OH}$ -группы на галоид с последующим его заместительным карбонилированием.

В карбонилировании бензилхлоридов применение ИЖ в качестве средообразователя позволяет обойтись без использования стехиометрического количества основания и таким образом избежать побочного образования большого количества соли. Разработана методика препаративного каталитического синтеза арилукусных кислот с выходами 84-96%.

Благодаря образованию двухфазной системы, в которой продукты реакции сосредоточены в неполярной фазе, предложенные каталитические системы могут использоваться многократно без потери активности и селективности. Продукты выделяются экстракцией неполярным растворителем.



## Каталитические превращения природного лигнана гидроксиматарезинола на золотых катализаторах

Симакова О.А.<sup>1,2</sup>, Мурзина Е.В.<sup>1</sup>, Мяки-Арвела П.<sup>1</sup>, Вилфёр С.<sup>1</sup>,  
Мурзин Д.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Обу Академи Университет, Турку, Финляндия*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*  
*olga.simakova@abo.fi*

Лигнаны представляют группу фенолов, которые могут быть экстрагированы из различных частей растений. Так, например, лигнан гидроксиматарезинол (ГМР) в больших количествах может быть получен экстракцией из сучков таких деревьев, как, ель (*Picea abies*). Продуктом селективного окислительного дегидрирования ГМР является другой лигнан - оксоматарезинол (оксоМАТ), являющийся ценным химикатом для фармацевтической, косметической и текстильной промышленности, например, в качестве компонента, защищающего от УФ-излучения.

Ранее синтез оксоМАТ был осуществлен при облучении светом [1] или с использованием органических окислителей [2]. Первая попытка использования гетерогенного катализатора, а именно палладия, привела к образованию в качестве побочного продукта другого лигнана – матарезинола (МАТ) [3]. В данной работе реакция окисления ГМР была впервые проведена с использованием целого ряда золотых катализаторов, нанесенных на различные носители. Установлено, что применение золотых катализаторов увеличивает селективность золотых до 100%, при этом активность сопоставима с палладием. В настоящей работе была изучена активность и селективность нанесенных золотых катализаторов в зависимости от носителя, а также установлено влияние растворителя и атмосферы реакции на каталитическую активность.

Литература:

[1] Kawamura, F.; Miyachi, M.; Kaway, S. *J. Wood Sci.* **1998**, *44*, 47.

[2] Eklund, P.C.; Sjöholm, R.E.; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4515.

[3] Markus, H.; Mäki-Arvela, P.; Kumar, N.; Heikkilä, T.; Lehto V.-P.; Sjöholm, R.; Holmbom, B.; Salmi, T.; Murzin, D.Yu. *J. Catal.* **2006**, *238*, 301.

## Новые типы стабильных диаминокарбенов. Синтез и применение в катализе

Нечаев М.С.<sup>1,2</sup>, Асаченко А.Ф.<sup>2</sup>, Буш А.А.<sup>1,2</sup>, Колычев Е.Л.<sup>2</sup>,  
Джеваков П.Б.<sup>2</sup>, Морозов О.С.<sup>2</sup>, Лунчев А.В.<sup>2</sup>, Туков А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ, Ленинские горы 1 (3), Москва

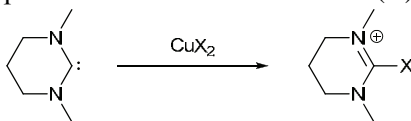
<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза РАН,

Ленинский проспект 29, Москва

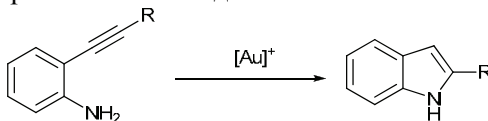
nechaev@nmr.chem.msu.ru, m.nechaev@ips.ac.ru

Стабильные N-гетероциклические карбены являются перспективными лигандами для построения гомогенных катализаторов на основе переходных металлов. В последние три года активно развивается химия диаминокарбенов, содержащих шести- и семичленные циклы. В нашей группе было проведено теоретическое исследование электронного строения и лигандных свойств таких карбенов, разработаны эффективные методы синтеза свободных карбенов и их комплексов с поздними переходными металлами (Pd, Cu, Ag, Au). Были исследованы ряд стехиометрических и каталитических реакций карбенов и их комплексов:

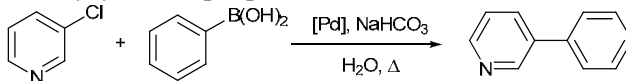
свободные карбены окисляются солями Cu(II)



- катионные комплексы золота являются активными катализаторами синтеза индолов



- комплексы палладия являются активными катализаторами реакции Сузуки гетероарилгалогенидов в воде.



## Катализируемое палладием арилирование и аминирование полихлораренов

Васильев А.А., Кучуров И.В., Бурукин А.С., Злотин С.Г.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва  
vasiliev@ioc.ac.ru*

Экологически опасные полихлорарены (ПХА) подлежат утилизации либо переработке [1]. Нами найдено, что для успешной реализации кросс-сочетания ПХА применимы методы, эффективные для монохлораренов [2]. В случае системы Pd(OAc)<sub>2</sub> – 2-дициклогексилфосфино-2'-диметиламинобифенил–K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–толуол (90°C, 7 ч) получены продукты исчерпывающего замещения всех атомов хлора в ди-, три- и тетрахлорбензолах с выходами 80-100%. Системы на основе солей имидазолия и безлигандный метод проявили меньшую эффективность. В случае высококонуклеофильных цинкорганических соединений реакция может катализироваться и обычным Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [2b].



$n = 2-6$ ;  $m = n$  or  $n-1$ ;  $RM = ArB(OH)_2, ArZnCl, PhC\equiv CZnCl, R^1R^2NH$ ;  $Y = H, Cl, C(O)Me, OMe$

Кросс-сочетание ПХА с арилбороновыми кислотами можно проводить и в сверхкритическом диоксиде углерода с использованием карбоната калия в качестве основания [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-12104-офи\_м и 11-03-12037-офи\_м).*

Литература:

- [1] Васильев, А. А. и др. *Успехи химии* **2007**, 76, 947.  
 [2] Бурукин, А. С. и др. *Изв. АН, сер. хим.* **2006**, 114; *ibid.* **2005**, 947; *ibid.* **2007**, 1414.  
 [3] Kuchurov, I. V. et al. *Mendeleev Commun* **2010**, 140.

## Катализаторы радикальных процессов на основе металлокомплексов с реакционноспособными лигандами

Тарханова И.Г.

*Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва  
itar\_msu@mail.ru*

Разработан широкий круг каталитических композиций на основе комплексов переходных металлов для радикальных процессов окисления меркаптанов, хлорирования алканов и метилхлорида четыреххлористым углеродом. Формирование катализаторов осуществляется на основе металлокомплексов с реакционноспособными лигандами, регенерируемыми в ходе процесса или комбинацию стабильных металлокомплексов и донорных добавок, претерпевающих необратимые превращения в ходе реакции. Для высокотемпературных процессов активации прочных связей в алканах и хлоралканах предложены катализаторы на основе металлокомплексов с термически стабильными ионными жидкостями в индивидуальном виде или иммобилизованных на поверхности минеральных носителей и органических донорных добавок из ряда органических спиртов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №09-03-00128а, и Министерства образования и науки РФ, Государственный контракт №02.740.11.0026

Литература:

- [1] Тарханова И.Г., Смирнов В.В., Кротова И.Н., Зеликман В.М., Шабалин Д.А., Новикова М. Д., Спиридонов В.С. *Химическая промышленность сегодня*, **2010**, №7, С.23-30.
- [2] Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Chizhov A.O., Smirnov V.V., *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2010**, 101, 267
- [3] Патенты РФ № 2404225, №2404952, № 2398735, №2358004





## **Симпозиум II. «Каталитические процессы малотоннажной химии»**

**Ключевые лекции**

КЛ-СII-1 ÷ КЛ-СII-5

**Устные доклады**

УД-СII-1 ÷ УД-СII-8

**Молодежная устная секция**

УДМ-СII-1 ÷ УДМ-СII-3



**Технические и технологические возможности комплексных модульных установок «Уфа-1», «Уфа-2» при создании малотоннажных производств продуктов органической химии**

Бескопильный А.М.

*Волгоградский филиал Учреждения Российской академии наук  
Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
РАН, 400097, ул. 40 лет ВЛКСМ, 63, Волгоград  
VFcatalysis@yandex.ru*

В связи с отсутствием в РФ производства малотоннажной химии потребности отраслевой промышленности, институтов РАН и ВУЗов в необходимых химикатах удовлетворяется за счёт поставок из дальнего и ближнего зарубежья, что приводит к существенным валютным затратам бюджетных средств [1].

В конце 1990-х годов в Волгограде был размещен опытный химический завод РАН для малотоннажного производства. Основу его технологических фондов составляет комплексное оборудование установок «Уфа-1» и «Уфа-2».

Возможности оборудования этих комплексов позволяют выполнять практически все операции химико-технологических процессов в интервале температур от минус 40°C до 350°C, давлениях – от глубокого вакуума до 100 атм., в широком диапазоне рН среды. Комплексы автоматизированы и имеют соответствующую аппаратуру для контроля расхода жидких, твёрдых и газообразных реагентов. Блочный принцип коммутации оборудования с использованием 25 подвижных и 33 стационарных модулей, позволяет быстро создавать законченные технологические линии производства конкретного продукта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о новых материалах РАН (проект №5.7.3.)*

Литература:

[1] А.М. Бескопильный. // Тез. док. Конф. РФФИ “Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий”, г. Владимир, Россия, 12-14 сентября, 2005, С. 73-74.



# Технология получения рения из ЖНС

Касиков А.Г.

*ИХТРЭМС КНЦ РАН, Анатоимы  
cobaltAG@yandex.ru*

В последние годы в ИХТРЭМС КНЦ РАН разработано две схемы переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). Преимуществом разработанных технологий является возможность переработки как мелкодисперсных материалов, так и кусковых отходов. Для измельчения последних предложена операция высокотемпературного сплавления материала с алюминием в восстановительных условиях с целью перевода никелевой основы сплава в форму алюминида  $Ni_3Al$ , отличающуюся низкотемпературной хрупкостью, что в дальнейшем позволяет измельчить полученный сплав на стандартном оборудовании.

Мелкодисперсный продукт далее может быть переработан либо по гидрометаллургической схеме, предусматривающей сернокислотное выщелачивание рения и основы сплава в присутствии окислителя с дальнейшим селективным экстракционным извлечением рения вторичным октиловым спиртом из кислого раствора выщелачивания [1], либо по комбинированной схеме. В последнем случае на первом этапе проводят сернокислотное вскрытие материала с переводом основы сплава (Ni, Co) в слабокислый раствор и концентрированием рения в остатке.

Поскольку в России на сегодняшний день производство рения не превышает нескольких сотен килограмм (главным образом за счет переработки отработанных Pt-Re катализаторов риформинга), а потребности промышленности удовлетворяются преимущественно импортными поставками, внедрение отечественных разработок в области рециклинга рения их отходов ЖНС могло бы стать значительным подспорьем для удешевления производства.

Литература:

Заявка на патент РФ № 2009145364/02(064645) / Касиков А.Г. и др.  
Положит. реш. 7.12.09.

## Импортозамещающие продукты малотоннажной органической химии

Пай З.П.

*Институт катализа СО РАН,  
пр. Ак. Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск  
zpai@catalysis.ru*

Традиционные методы получения промышленно востребованных соединений, таких как эпоксиды, моно- и дикарбоновые кислоты являются малорентабельными и, как правило, экологически несбалансированными производствами. Учитывая, что область использования таких соединений достаточно широка, разработка новых подходов к синтезу таких соединений, является актуальной.

Одним из перспективных методов для этих целей является метод межфазного катализа, позволяющий осуществлять прямое окисление пероксидом водорода различных органических субстратов в присутствии катализаторов на основе пероксополиоксокомплексов металлов в сочетании с катализаторами межфазного переноса [1-2]. Пероксид водорода в виде водного раствора ( $\leq 30\%$ ) являются практически идеальным окислителем.

Синтезированные катализаторы  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , где Q – четвертичный аммониевый катион показали высокую активность в реакциях окисления пероксидом водорода различных органических субстратов: циклоолефинов, спиртов, бициклических кетонов, ненасыщенных жирных кислот, терпенов, кумаринов. При этом достигаются выходы соответствующих продуктов, которые могут представлять интерес для коммерческих целей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 09-03-00395 и программы ОХНМ РАН, проект № 5.7.3.*

Литература:

- [1]. a) Z.P. Pai et al., *Russ. Chem. Bull.*, Vol. 54, № 9, 2005, P. 1794; b) Z.P. Pai et al., *J. Mol. Catal. A: Chemical*: Vol. 332, №. 1-2, 2010, P. 122.  
[2]. Noyori R. et al., *Chem. Commun.* **2003**, №16. P. 1977.

**Перспективы внедрения современных катализаторов нефтепереработки в процессы получения экологически чистых видов топлив**

Фрейман Л.Л.<sup>1</sup>, Бухтиярова Г.А.<sup>2</sup>, Выголов Н.В.<sup>1</sup>, Никулина И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ОАО "НИИТЭХИМ", Москва*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
niitekhim@mail.ru; niitekhim@mcn.ru*

Углубление переработки природного сырья с получением дополнительного количества экологически чистых моторных топлив, является приоритетной задачей развития отечественного ТЭК.

Для получения высококачественного дизельного топлива традиционно используется процесс гидроочистки, эффективность которого определяется типом применяемых каталитических систем. Одним из способов получения экологически чистого бензина является алкилирование изобутана олефинами, огромное значение имеет разработка экологически безопасных гетерогенных каталитических систем для этого процесса.

В работе проведен анализ поставок (2008 – 2011 г.г.) по импорту катализаторов гидроочистки для получения экологически чистых видов дизельного топлива (ЭЧДТ), а также анализ доступных в открытой печати данных по применению отечественных и импортных катализаторов для получения ЭЧДТ на НПЗ Российской Федерации. Обсуждаются перспективы внедрения современных отечественных катализаторов получения экологически чистых видов моторных топлив.

Разработка новых типов конкурентоспособных катализаторов для современных процессов гидроочистки дизельных дистиллятов и алкилирования изобутана олефинами, организация их производства на Российских предприятиях, является необходимым этапом повышения эффективности отечественных предприятий и снижения зависимости от импортных поставщиков.

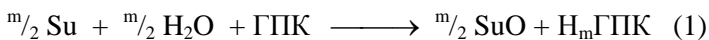
## Перспективы использования растворов Мо-V-P гетерополикислот в качестве катализаторов

Жижина Е.Г.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
zhizh@catalysis.ru*

Растворы Мо-V-P ГПК имеют особую привлекательность для катализа. Они являются довольно сильными обратимо действующими окислителями и сильными кислотами (рН 0–1.5).

В гомогенном окислительном катализе процессы (3) часто проводят в две стадии (1) + (2):



В присутствии ГПК можно окислять кислородом субстраты разных классов с высокой селективностью (до 99%): олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в растворах (Pd + ГПК) окисляются в карбонильные соединения [1], алкилфенолы бензольного и нафталинового рядов в двухфазных системах в присутствии ГПК – в пара-хиноны [2].

Бифункциональные свойства растворов ГПК позволяют объединить в one-pot процессе диеновый синтез с окислением аддуктов. Так, из гидрохинона, бензохинона или нафтохинона можно получить 9,10-антрахинон [2].

Модифицированные термостабильные высокованадиевые растворы ГПК быстро регенерируются по реакции (2) при T ~ 160°C [3], обеспечивая технологичность катализаторов на их основе.

Литература:

- [1] Пат. РФ № 2230612 / К.И. Матвеев, Е.Г. Жижина, В.Ф. Одяков (2004).  
[2] Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 814.  
[3] Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 342. № 1. P. 126.

# Гетерогенные цементсодержащие катализаторы

Голосман Е.З.

*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск*

*evgolosnan@yandex.ru*

Обобщены теоретические и практические данные о синтезе и применении цементсодержащих катализаторов. Показаны результаты промышленного применения катализаторов для процессов низкотемпературной конверсии оксида углерода, Фишера-Тропша, получения защитных атмосфер, разложения метанола, синтеза бутиловых спиртов, ДМЭ, дегидрирования циклогексанола, синтеза анилина и метиланилина, очистки технологических и выбросных газов от оксидов азота и углерода, кислорода, метана, бензола, циклогексанола, очистки двуокиси углерода и др. В последние несколько лет совершенствовалась разработанная малоотходная технология (метод химического смешения) промышленного синтеза разных модификаций цементсодержащих катализаторов.

Осуществлено масштабное внедрение разработанных совместно с НВФ «ТИМИС» и химфаком МГУ катализаторов для процессов разложения озона. Рекомендован для эксплуатации на предприятиях катализатор очистки углекислоты от примесей горючих газов ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ). Эффективно эксплуатируются для очистки криптон-ксеноновых газов от метана, кислорода разработанные формованные катализаторы серии НКО-2-3Ф (НИАП-15-09). Для подтверждения эффекта синергизма (ИНХС РАН) для очистки нитрозных газов от оксидов азота загружен в промышленный реактор совместно с никельхромовым катализатором разработанный «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» медьцинкникельалюмокальциевый контакт (НТК-10-1). Одними из самых эффективных в мире являются разработанные катализаторы метанирования серии НКМ. Никельцементными катализаторами марки НКМ-4А (НИАП-07-02) загружено 11 метанаторов больших агрегатов аммиака. Создан новый катализатор метанирования НКМ-7 с пониженной (на 100 °С) температурой активации.

## **Микроканальный реактор – новый высокоэффективный инструмент для тонкого органического синтеза**

Макаршин Л.Л., Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Пармон В.Н.

*Институт катализа СО РАН,  
пр. ак. Лаврентьева 5, 630090, Новосибирск  
makarshin@catalysis.ru*

Рассмотрены особенности применения микроканальных реакторов для проведения процесса тонкого органического синтеза. К настоящему времени во всем мире наблюдается огромный интерес к микроканальным системам (микрореакторам, микросмесителям, микротеплообменникам, и т.д.) применительно к реакциям органического синтеза. Анализ литературных данных показал, что действительно микроканальные системы могут составить серьезную конкуренцию традиционным химическим технологиям в малотоннажной химии. В данной презентации рассмотрены наиболее востребованные реакции: гидрирования, дегидрирования и нитрование. Сформулирован перечень технических и эксплуатационных преимуществ микрореакторных систем перед традиционными методами синтеза и их перспективности для применения в процессах малотоннажной химии тонкого органического синтеза.

На примере дегидрирования диэтиламина до иминодиуксусной кислоты в настоящей презентации будет конкретно показано преимущества микроканального реактора по сравнению с традиционными системами химического синтеза.

Автор благодарит д.т.н. З.П. Пай и сотрудников ее лаборатории каталитического жидкофазного синтеза органических соединений, а также к.х.н. Н.Ю. Адонина и к.х.н. А.С. Приходько за предоставление химических веществ и проведение аналитических исследований.

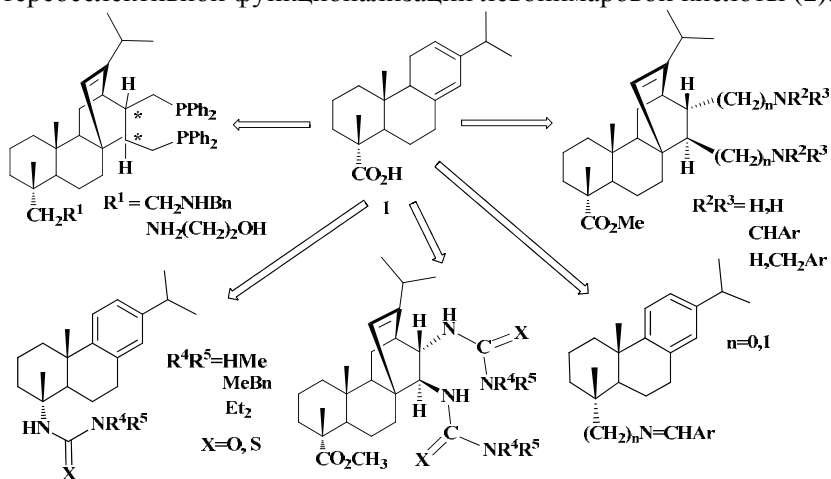
Работа выполнялась в рамках Госконтракт № 9208.10079.13.871. Шифр «Ароматика» от 2009 - 2010 гг.

## Хиральные гомогенные катализаторы асимметрических реакций на основе дитерпенов растительного происхождения

Хлебникова Т.Б., Конев В.Н., Ющенко Д.Ю., Пай З.П.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
khleb@catalysis.ru*

Комплексная переработка компонентов растительной биомассы сложной структуры в практически ценные соединения позволяет в значительной степени снизить техногенную нагрузку на окружающую среду. Смоляные кислоты - основные компоненты продуктов переработки деревьев хвойных пород являются доступным оптически чистым сырьем для синтеза хиральных лигандов для катализаторов асимметрических реакций. В результате наших исследований были разработаны методы стереоселективной функционализации левопимаровой кислоты (1).



Полученные хиральные соединения были использованы в качестве P-, N-донорных лигандов в синтезе комплексных катализаторов на основе Rh(I), Ru(II) и V(IV) и исследованы в тестовых реакциях гомогенного асимметрического окисления и восстановления прохиральных субстратов.

## Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводороды

Третьяков В.Ф.<sup>1</sup>, Макарфи И.Ю.<sup>2</sup>, Третьяков К.В.<sup>1</sup>,  
Тальшинский Р.М.<sup>1</sup>, Илолов А.М.<sup>1</sup>, Французова Н.А.<sup>2</sup>, Ерофеев В.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва*

<sup>2</sup>*Московская государственная академия тонкой химической  
технологии им. М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>3</sup>*Томский политехнический университет, Томск  
tretjakov@ips.ac.ru*

В настоящее время переход на альтернативные виды сырья для производства химической продукции и синтетических углеводородных топлив позволит снизить их зависимость от нефти и сократить выбросы вредных веществ в окружающую среду.

В рамках решения задачи по переработке возобновляемого сырья нами разработан процесс каталитической конверсии этилового спирта в углеводороды на цеолитных катализаторах типа ZSM-5. Впервые достигнут высокий выход углеводородов бензинового ряда, олефинов и ароматических углеводородов из этанола, получаемого из биомассы различного происхождения. На всех синтезированных цеолитных катализаторах обеспечивается 100% конверсия этанола с образованием углеводородов, состав которых зависит от состава катализатора. Получаемый жидкий продукт при отсутствии серы и азота и малом содержании бензола соответствует моторному топливу с октановым числом 98 пунктов, отвечающего качеству Евро-3-4, а по экологическим характеристикам превосходит топливо, получаемого из нефти.

В зависимости от условий реакции, природы допирующих оксидов и металлов в цеолитных катализаторах, равновесие данной реакции может быть смещено в сторону образования этилена, других олефинов, алканов и ароматических углеводородов – важных продуктов для нефтехимии, а также моторных топлив различного назначения.



**Исследование промотированных рутений -  
углеродных катализаторов в реакциях окисления  
фенола и органических кислот кислородом в  
водных растворах**

Добрынкин Н.М.<sup>1</sup>, Батыгина М.В.<sup>1</sup>, Носков А.С.<sup>1</sup>, Besson M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН,*

*пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Institut de Recherches sur la Catalyse et l'environnement de Lyon  
(IRCELYON, UMR 5256 CNRS – Université de Lyon, 2, Avenue Albert  
Einstein, 69626, Villeurbanne, France  
dbn@catalysis.ru*

Низкопроцентные рутениевые катализаторы Ru+CeO<sub>2</sub>/Сибунит и Ru-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Сибунит, приготовленные последовательным нанесением активного компонента и промоторов на углеродный носитель Сибунит-4, исследованы в реакциях жидкофазного окисления фенола, уксусной и янтарной кислот воздухом. Проведены ресурсные испытания данных систем в реакциях окисления фенола (180 °С, 5 МПа) и уксусной кислоты (200 °С, 5 МПа) в реакторе с орошаемым слоем катализатора (300 ч непрерывной работы в каждом цикле испытаний).

Разработанные способы приготовления низкопроцентных рутениевых катализаторов повышенной активности позволили решить проблему устойчивости каталитических систем в высокореакционных средах при повышенных температурах и существенно снизить утечку активного компонента.

*Авторы выражают благодарность INTAS (grants Nrs. 00-129 and 05-1000007-420) и РФФИ (грант 05-03-22004-НЦНИЛ\_a) за финансовую поддержку работы.*

Литература:

[1]Dobrynkin N. M., Batygina M. V., Noskov A.S. *Chemical Engineering Transactions*, **2010**, 23, 339.

## Гомогенный катализ некоторых реакций с участием монооксида углерода

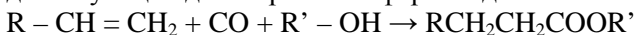
Чепайкин Е.Г.

*Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения РАН, Черногловка.  
echep@ism.ac.ru, grig@ism.ac.ru,*

Рассмотрены каталитические реакции с участием монооксида углерода, протекающие в протонных средах в присутствии комплексов родия и палладия.

1. Конверсия водяного газа:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . По условиям термодинамики процесс выгоднее проводить в жидкой фазе. Разработаны и исследованы водорастворимые катализаторы на основе комплексов Rh(III) и Pd(II) с дифенил-м-сульфофенилфосфином. Предложены механизмы реакции.

2. Алкокси- и гидроксикарбонилирование олефинов. Разработаны и исследованы каталитические системы на основе фосфиновых комплексов Pd(II) с некомплексообразующими анионами, действующие даже при атмосферном давлении:



3. Сополимеризация CO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Разработаны оригинальные катализаторы на основе комплексов Pd(II) с моно- и дифосфинами. Пат. РФ № 1636417

4. Разработаны и исследованы новые каталитические системы для сопряженного окисления CO и алканов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> на основе соединений Rh(III) и комплексов Pd(II) с α,α-Viру и o-Phen. Для превращения O<sub>2</sub> в двухэлектронные окислители системы содержат сокатализаторы – соединения I, Cu, Fe. Окисление алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> частично идет с разрывом связей C-C. На выход и распределение продуктов окисления сильно влияет введение ионных жидкостей. Исследован механизм процесса.

## Современное лабораторное пространство – тенденции развития

Голиков Д.В., Кашина А.О.

*ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы», Санкт-Петербург  
dmitry.golikov@loip.ru*

Современное лабораторное пространство представляет собой один из факторов успешной работы. С другой стороны лабораторное пространство позволяет организовать научно-исследовательскую работу максимально эргономичным и безопасным образом. Развитая инфраструктура вытяжных шкафов, лабораторных столов и сервисных систем позволяет существенно повысить производительность синтетических и аналитических процедур. Лабораторное пространство в 21 веке кардинально меняется на глазах. Меняются нормы и правила организации рабочих мест, существенно увеличиваются требования к эргономике, безопасности, защите окружающей среды. Гармонизируются российские правила организации лабораторий с европейским законодательством, существенно автоматизируются процедуры пробоподготовки и анализа. Внедряется новое совершенное оборудование, системы учета и хранения информации, увеличивается скорость анализов, администрируются процедуры синтеза и анализа. ЗАО «ЛОИП» ([www.loip.ru](http://www.loip.ru)) разрабатывает и производит высококлассное оборудование для пробоподготовки и контроля катализаторов, предлагает комплексные решения по финишному проектированию и комплексному оснащению научно-исследовательских и лабораторных центров. Современные вытяжные шкафы, аспирационные системы, шкафы безопасного хранения баллонов, ЛВЖ, коррозионных агентов, систем экстренной помощи, контроллеры систем вентиляции лабораторных помещений, сушильные шкафы и муфельные печи, реакторы – далеко неполный список нашей продукции. На базе ряда эффективных проектов новых и реконструированных лабораторий научно-исследовательских институтов показаны современные тенденции организации лабораторного пространства.

**Компания "Элемент" - официальный  
дистрибьютор Shimadzu (Япония)  
и Specac (Великобритания)**

Макаренко М.Ю.

*ООО «Элемент», Екатеринбург  
element@element.utk.ru*

Компания «ЭЛЕМЕНТ» является генеральным дистрибьютором Корпорации Shimadzu (Япония), а также представляет других ведущих европейских производителей оборудования, в частности, компании Specac, Hellma, Showa Denko, GS-Tek, Major Science и др.

ООО «ЭЛЕМЕНТ» работает на рынке аналитического оборудования с 2003 года, на сегодняшний день является одним из крупнейших поставщиков и предлагает широкий спектр услуг в области аналитической химии, включая разработку методик анализа. Мы готовы укомплектовать приборы приставками, изготовленными по индивидуальному заказу.

Стабильная сеть дилеров, а также опытные сервисные инженеры, сертифицированные Производителем, позволяют нашей компании вести успешную деятельность по всей территории России: осуществлять пуско-наладочные работы, сервисное обслуживание, обучение кадров и консультации, адаптацию методик. В демо-лаборатории, которая расположена в одном из институтов УрО РАН, специалисты имеют возможность пройти курсы обучения работе на приборах, получить консультации и методическую поддержку.

Среди наших Заказчиков крупные промышленные холдинги, предприятия, лаборатории ВУЗов, научных институтов, включая Институт катализа СО РАН. Оборудование, поставленное в лаборатории, оценивается по техническим характеристикам и надёжности неизменно высоко.

Подробную информацию о нашей компании, товарах, услугах Вы можете найти на сайте: [www.element.ur.ru](http://www.element.ur.ru), а также получить в наших офисах по телефонам: в Екатеринбурге (343) 278-34-64 (-65,-66,-67), в Москве (495) 514-00-48, в Новосибирске (383) 20-20-726.

## Особенности каталитических технологий в малотоннажном производстве

Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н

Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
spri@catalysis.ru

Частично фторированные ароматические амины являются ценными исходными соединениями для использования в различных областях тонкого органического синтеза.

Ранее [1-3] нами был предложен способ получения частично фторированных ароматических аминов из сравнительно доступного пентафторанилина, в процессе, включающем его ацилирование, селективное гидродефторирование под действием цинка, катализируемое комплексными соединениями никеля и гидролиз полученных продуктов (схема 1).

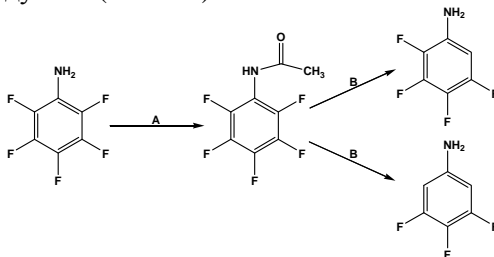


Схема 1. А:  $\text{Ac}_2\text{O}$ , кипячение; В: Комплекс Ni, Zn, растворитель, 70 °С;  
Гидролиз  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$

В настоящем докладе обсуждаются проблемы, возникающие при масштабировании вышеописанного процесса, и предлагаются способы их решения.

Литература:

- [1] Prikhod'ko S.A., Adonin N.Y., Babushkin D.E., Parmon V.N. *Mendeleev Commun.*, **2008**, 18(4), 211.
- [2] Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н. *Изв. РАН, Сер. Хим.*, **2009**, 11, 2234.
- [3] Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н. Пат. РФ 2400470 (*Бюл. изобретений* №27, 2010)

## Карбоновые кислоты – предшественники медицинских препаратов

Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Приходько И.Ю.,  
Хлебникова Т.Б., Пай З.П.

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5,  
630090, Новосибирск  
natas@catalysis.ru*

В работе на примере реакций окисления пероксидом водорода таких непредельных соединений как циклоолефины, спирты и альдегиды показана возможность каталитического синтеза моно- и дикарбоновых кислот (адипиновой, пробковой, каприловой, бензойной и янтарной).

Эти кислоты находят широкое применение в производстве пластификаторов, полимеров, красителей, косметических, биологически активных, а также лекарственных средств. Янтарная кислота, например, входит в состав ряда медицинских препаратов, а также является сырьём для производства лекарственных средств седативного, спазмолитического, противоракового действия.

Каталитическое окисление циклоолефинов (циклогексен, циклооктен) и спиртов (1-октанол, бензиловый спирт) пероксидом водорода протекает в мягких условиях (температура ниже 100°C, давление 1 атм) в одну стадию в двухфазных системах. Роль органической фазы играет субстрат [1]. Окисление фурфурола в янтарную кислоту – двухстадийный процесс. Образование янтарной кислоты протекает через образование промежуточного соединения 2(5H)-фуранона.

Катализаторами для данных реакций служат пероксополиоксовольфраматы в комбинации с четвертичными аммониевыми катионами как, например, тетраоксо(дипероксо-вольфрамо)фосфат метилтри-н-октиламмония и др. [1, 2].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о новых материалах РАН (проект №5.7.3.).*

Литература:

[1] З.П. Пай и др. *Изв. акад. наук. Сер. хим.* **2005**, №8, С. 1794–1801.

[2] R. Noyori et al. *Chem. Commun.* **2003**, P. 1977–1986.

**Гомогенные катализаторы на основе  
пероксополиоксовольфраматов для реакций  
синтеза предшественников медицинских  
препаратов**

Бердникова П.В., Пай З.П.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
630090 г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5  
polina@catalysis.ru*

Каталитические системы на основе пероксополиоксометаллатов активно и успешно используются в реакциях окисления пероксидом водорода различных органических субстратов [1, 2]. Эффективность подобных бифункциональных катализаторов делает их привлекательными для применения в реакциях окислительной трансформации лабильных природных соединений, в частности, тритерпенов, с получением веществ с направленной биологической активностью.

В работе исследовались эффективные гомогенные бифункциональные катализаторы состава  $Q_3\{PW_4O_{24}\}$ , где Q - четвертичный аммониевый катион  $[(C_4H_9)_4N]^+$ ,  $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})]^+$  или  $[Me(n-C_8H_{17})_3N]^+$ , а анион представляет собой пероксополиоксовольфрамат - тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект, № 09-03-00395); Отделения химии и наук о новых материалах РАН (проект № 5.7.3).*

Литература:

- [1] a) Ishii, Y. and etc. *J. Org. Chem.* **1988**, Vol. 53, № 15, 3587; b) Venturello, C. and Gambaro, M. *J. Org. Chem.* **1991**, Vol. 56, № 20, 5924.  
[2] Pai, Z.P. and etc. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, Vol. 54, № 8, 1847.

## Авторский указатель\*

Amal R.	75	Багров В.В.	162
Bawolak – Olczak K.	112, 218	Бадмаев С.Д.	139
Besson M.	73, 248	Бакланова О.Н.	123
Borbáth I.	59	Балашов Е.М.	109
Descorme C.	73	Бальжинимев Б.С.	205
Grams J.	165	Барабанов А.А.	50
Hegedűs M.	59	Баранова С.В.	132
Jędrzejczyk M.	165	Барелко В.В.	150
Jóźwiak W.K.	112, 216, 218	Баронская Н.А.	114
Kaczorowski P.	112, 218	Барро Ж.	76
Kałużna-Czaplińska J.	165	Барышников С.В.	142
Kissin Y.V.	51	Басимова Р.А.	110
Lázár K.	59	Батов А.Е.	179
Malyschew A.	96	Батыгина М.В.	248
Maniecki T.P.	112, 216, 218	Бахчаджян Р.А.	76
Margitfalvi J.L.	59	Баюков О.А.	207
Matras J.	165	Бекмухамедов Г.Э.	174
Mierczynski P.	112, 216, 218	Белецкая А.В.	66, 199
Niewiadomski M.	165	Беликов М.Л.	111
Nowosielska M.	112	Белова М.В.	133
Rodkin M.	28	Белозорев А.В.	189
Ruppert A.	165	Белопухов Е.А.	208
Somodi F.	59	Белый А.С.	115, 130, 193, 201, 206, 208
Stichleutner S.	59	Бельская О.Б.	105, 200
Teoh W.Y.	75	Беляев В.Д.	139
Абрамов А.Г.	182	Бердникова П.В.	253, 254
Адонин Н.Ю.	252	Беренблом А.С.	143
Акопян А.В.	152	Бескопильный А.М.	239
Аладьшев А.М.	49	Беспозванных Н.В.	122
Александров П.В.	175	Бикметова Л.И.	193, 206
Алексенко Л.Н.	127	Бикмурзин А.Ш.	103
Аликина Г.М.	124, 210	Бинюков В.И.	84
Алтунина Л.К.	153	Блохина А.С.	70
Анаников В. П.	224	Бобин А.С.	124
Ананьев А.В.	88	Богдан В.И.	33, 159
Андреев Д.В.	245	Боева О.А.	63, 83
Андреев Д.Е.	160	Бокий В.А.	180
Андрушкевич Т.В.	58	Бондаренко Т.Н.	231
Анисимов А.В.	152	Боронин А.И.	104, 196, 203
Антонов А.Ю.	63, 83	Борщ В.Н.	160
Аншиц А.Г.	113	Бочарова В.В.	72, 89
Аншиц Н.Н.	113	Бравая Н.М.	48
Аппазов Н.	131	Брей В.В.	146
Арапова М.В.	210	Бризицкий О.Ф.	150
Арбузов А.Б.	52	Бронштейн Л.М.	151
Аркатова Л.А.	61	Брук Л.Г.	80
Асаченко А.Ф.	233	Брыляков К.П.	21
Афанасьев С.В.	172	Буданов Б.А.	109
Афонасенко Т.Н.	101		



Букина З.М.	209	Голинский Д.В.	201
Булавченко О.А.	92	Голицина Н.Е.	156
Булучевский Е.А.	123, 192	Голосман Е.З.	244
Бумагин Н.А.	156	Голубина Е.В.	90, 198
Бурукин А.С.	234	Гончаров В.Б.	205
Бухаркина Т.В.	194	Гончаров В.В.	98
Бухтияров В.И.	19, 58, 62, 195	Городский С.Н.	78
Бухтиярова Г.А.	104, 175, 207, 242	Горшкова Р.М.	86
Буш А.А.	233	Гребнев В.В.	118
Быков В.И.	77	Грибовский А.Г.	245
Быков Л.А.	150	Григорьев С.А.	108
Быков М.В.	133	Григорьева Н.Г.	134
Быкова Н.В.	150	Гриценко В.И.	211
Бычков В.Ю.	34	Гришечко Л.И.	142
Бычкова А.Н.	184	Губанов М.А.	228
Валецкий П.М.	151	Губарени Е.В.	149
Варгафтик М.Н.	22, 60	Гуляев Р.В.	124, 203
Васильев А.А.	234	Гуляева Т.И.	200
Васильева М.С.	82	Гуральский А.В.	91, 211
Велигжанин А.А.	60	Гуревич С.А.	64
Веняминин С.А.	139	Гурьянов В.В.	102
Верещагин С.Н.	113	Дадаходжаев А.Т.	170
Вершинин Н.Н.	56	Далидчик Ф.И.	109
Вилесов А.С.	132	Данилевич В.В.	94, 171
Вилфёр С.	232	Данюшевский В.Я.	143
Власов Е.А.	122	Дедов А.Г.	25, 46, 137, 230
Власова Е.Н.	175	Делендик К.И.	150
Водянкина О.В.	70, 196, 197	Демешкина М.П.	114
Войтик О.Л.	150	Джабиев Т.С.	47
Волков А.А.	192	Джабиева З.М.	47
Волков С.В.	156	Дже Гао	45
Волнина Э.А.	188	Джеваков П.Б.	233
Воронцов А.В.	154	Джемилев У.М.	74
Восмериков А.В.	161	Джих-Мирн Джахнг	45
Выгодов Н.В.	242	Добрынкин Н.М.	248
Габидуллин Л.И.	174	Долуда В.Ю.	151
Гавриленко И.Ф.	35	Дорофеева Н.В.	197
Гагиева С.Ч.	51	Дорохов В.Г.	38
Галанов С.И.	87	Досумов К.	125
Галашина Н.М.	51	Дроздов В.А.	52
Галкина Е.В.	132	Дульнев А.В.	172
Гартман В.Л.	172	Дуплякин В.К.	105
Герасев А.П.	187	Дюсебаев Х.А.	131
Герасимов В.К.	99	Егорова С.Р.	95, 174
Герасимов Е.Ю.	62, 210	Елисеев О.Л.	231
Герзелиев И.М.	110	Епихина С.В.	155
Гизетдинова А.Ф.	169	Еременко Н.К.	106
Гильманов Х.Х.	147	Ермаков А.Е.	161
Глазырин С.А.	94	Ермолаев В.С.	138, 212
Глебова Н.Н.	35	Ермолаев И.С.	138, 212
Голанцов Н.Е.	156	Ерофеев В.И.	247
Голиков Д.В.	250	Ерохин А.В.	90, 198

Ершов Б.Г.	88	Касьянова Л.З.	169, 173
Ефимов О.Н.	56	Катаев А.Н.	174
Жаворонкова К.Н.	63	Кацман Е.А.	143
Жамбакин Д.К.	131	Кашина А.О.	250
Жижина Е.Г.	243	Кашкин В.Н.	171, 175
Жук С.Я.	160	Керженцев М.А.	135
Загайнов И.В.	204	Кецко В.А.	137
Загоруйко А.Н.	135	Кибис Л.С.	196
Зажигалов В.А.	98	Килячков А.А.	10
Заиков Г.Е.	84	Кипнис М.А.	188
Зайковский В.И.	62	Киреева А.С.	201
Закумбаева Г.Д.	148	Кирилин А.В.	214
Заражевский В.И.	118	Кириллов В.А.	27
Затолокينا Е.В.	130, 193, 206	Кирьянов Д.И.	130, 193, 208
Захаров В.А.	23, 50	Климов О.В.	40, 175
Захаров В.П.	181	Клюев М.В.	56
Захарова Е.М.	181	Клямкина А.Н.	49
Зевак Е.Г.	124	Княжева О.А.	123
Земляков Н.Д.	184	Князева Е.Е.	37
Злотин С.Г.	226, 234	Ковалевский С.А.	109
Зубавичус Я.В.	20, 60	Коган В.М.	53
Зырянова М.М.	139	Кожевин В.М.	64
Зыскин А.Г.	46	Козицына Н.Ю.	60
Зюзин Д.А.	62	Козлова Е.А.	154
Иванов Д.П.	158	Коклин А.Е.	159
Иванова А.С.	24, 93	Кокорин А.И.	75
Иванова И.И.	37	Колесниченко Н.В.	136, 209
Иванчина Э.Д.	191, 215, 217	Коломби П.	98
Ивашкина Е.Н.	191, 215, 217	Колтунов К.Ю.	70, 163, 197
Ивченко П.В.	162	Кольчев Е.Л.	233
Израиль Уакс	45	Комова О.В.	126
Илолов А.М.	247	Кондратенко Е.В.	113
Ильясов И.Р.	103	Конев В.Н.	246
Ионин Д.А.	209	Конуспаев С.Р.	131
Исаков Д.Р.	67	Корнеева Е.В.	93
Исмагилов З.Р.	104, 135	Корчак В.Н.	34
Исмаилов Э.Г.	104	Космамбетова Г.Р.	91, 211
Исупова Л.А.	94	Костицина Н.Н.	35
Иткулова Ш.С.	148	Котолевич Ю.С.	205
Кадиев Х.М.	129	Кочетков С.В.	226
Кадирбеков К.А.	131	Кочубей Д.И.	126, 202, 203
Казаков М.О.	52, 200	Кравцов А.В.	191
Казанцев К.В.	193, 206	Крайкивский П.Б.	72, 89
Каичев В.В.	58, 195	Кривенцов В.В.	114
Канашевич Д.А.	161	Кригер Т.А.	124, 210
Капран А.Ю.	149	Крылова А.Ю.	39, 71, 219
Капустин В.М.	166	Кудряшов С.И.	10
Каралин Э.А.	182	Кузнецов Б.Н.	142
Караханов Э.А.	157, 225	Кузнецов В.Л.	73
Кардашева Ю.С.	157	Кузнецов С.И.	117
Касацкий Н.Г.	61	Кузьменко Н.Е.	66, 199
Касиков А.Г.	240	Кулак А.И.	75

Куликов А.Б.	132	Махлин В.А.	46, 189
Кулумбегов Р.В.	136	Мацько М.А.	50
Кумар Н.	141	Медков М.А.	82
Курбатова Н.А.	194	Мезенцева Н.В.	36, 124, 210
Курзина И.А.	70	Меньшиков В.А.	164
Куриганова А.Б.	116	Миллер А.В.	195
Курилец Я.П.	149	Миль Е.М.	84
Курохтина А.А.	79	Мингалеев В.З.	181
Кустов А.Л.	159	Минюкова Т.П.	114
Кустов Л.М.	214	Мироненко О.О.	101, 202, 203
Кутепов Б.И.	110, 134	Мироненко Р.М.	105
Кучеренко А.С.	226	Митберг Э.Б.	138, 212
Кучуров И.В.	234	Митрофанова А.Н.	183
Лавренов А.В.	52, 123, 128, 192	Можаев А.В.	54, 176
Лалегина С.С.	65	Моисеев И.И.	9, 60, 137, 230
Ламберов А.А.	95, 103, 147, 174	Мордкович В.З.	138, 212
Лапидус А.Л.	231	Мороз Б.Л.	62
Ларина Е.В.	79	Мороз Э.М.	62, 91, 211
Ларичев Ю.В.	120	Морозов О.С.	233
Лебухова Н.В.	82	Морозов Ю.В.	173, 181
Левин О.В.	167	Мосолова Л.А.	84
Леонтьева Д.В.	116	Музыкангов В.С.	124
Леонтьева Н.Н.	123	Мурашова О.П.	155
Лихолобов В.А.	12, 52, 105, 123, 200	Мурзин В.Ю.	60, 228
Локтев А.С.	46, 137, 230	Мурзин Д.Ю.	141, 214, 232
Локтева Е.С.	64, 90, 198	Мурзина Е.В.	232
Локшин Э.П.	111	Мухамадиев Д.Т.	182
Лукиянчук И.В.	82	Мухамедзянова Д.Ф.	66
Лунин В.В.	68, 71, 90, 183	Мухидинов З.К.	86
Лунчев А.В.	233	Мухин В.М.	102
Лыкова Т.Н.	118	Мяки-Арвела П.	232
Любина Т.П.	154	Навалихина М.Д.	99
Лютикова Е.К.	108	Нагиев Т.М.	85
Лядов А.С.	219	Нагманова Р.А.	131
Лякин О.Ю.	21	Назмиева И.Ф.	103
Магдалинова Н.А.	56	Найбороденко Ю.С.	61
Магомедова М.В.	46	Нартова А.В.	62
Макаренко М.Ю.	251	Насалевич М.А.	154
Макарфи И.Ю.	247	Наслузов В.А.	65
Макаршин Л.Л.	245	Насыров И.Ш.	181
Максимов А.Л.	26, 132, 157	Недорезова П.М.	49
Максимов Н.М.	177	Немыкина Е.И.	171
Мальцев О.В.	226	Нецкина О.В.	126
Мальчиков Г.Д.	118	Нечаев М.С.	233
Мамонтов Г.В.	196, 197	Никулина И.В.	242
Манучарова Л.А.	76	Никольшин П.А.	53, 54, 176
Маргинез Ф.О.	76	Нипан Г.Д.	137
Мартьянов О.Н.	207	Нифантьев И.Э.	35, 68, 162
Матвеев Д.А.	72	Новокшонова Л.А.	97
Матвеев Д.А.	89	Носков А.С.	16, 94, 175, 248
Матвеева В.Г.	151	Нуждин А.Л.	175, 207
Матиенко Л.И.	84	Нурбаева Р.К.	131

Нуртдинова К.Ф.	83	Рахимжанов Т.А.	170
Образцова И.И.	106	Рахманов Э.В.	152
Обысов А.В.	172	Ревина А.А.	83
Овсиенко О.Л.	119	Решетников С.И.	185
Овсянникова Л.В.	179	Ришина Л.А.	51
Огенко В.М.	156	Рогов В.А.	124
Одегова Г.В.	126	Рожер А.-С.	230
Озерова А.М.	126	Рожко Е.С.	114
Окунев Б.Н.	190	Розанов В.Н.	155
Орлик С.Н.	149	Ройтерштейн Д.М.	35
Островский Н.М.	186	Романовский Б.В.	140
Остроумова В.А.	132	Романовский Р.В.	215
Отгенбахер Р.В.	21	Росс Дж.	36
Павлов М.Л.	110	Ростовщикова Т.Н.	64
Пай З.П.	241, 246, 253, 254	Руднев В.С.	82
Панин А.Н.	48	Рунова Е.А.	157
Панкина Г.В.	71	Саблукова И.В.	117
Панов Г.И.	69, 158	Савельев В.С.	171
Парахин О.А.	171	Савостьянов А.П.	184
Пармон В.Н.	11, 73, 135, 145, 154, 245, 252	Савченко В.И.	38
Парфенов М.В.	69	Садовская Е.М.	124
Парфенова Л.В.	74	Садыков В.А.	36, 124, 210
Пархоменко К.В.	137, 230	Сазонова Н.Н.	124
Пахнутов О.В.	61	Сайдахмедов Х.А.	170
Пахомов Н.А.	171	Саметов Л.Я.	169
Пашигрева А.В.	175	Санин В.Н.	160
Пашков В.В.	201	Сараев А.А.	58
Пелипенко В.В.	210	Сараев В.В.	72, 89
Перистый А.А.	90	Сваровская Л.И.	153
Песков Н.В.	34	Свинцицкий Д.А.	104
Петренко Т.В.	161	Седнева Т.А.	111
Петров А.Л.	117	Селиванова Н.В.	253
Петров Р.В.	185	Семенов И.П.	164
Петров С.А.	122	Семиколенова Н.В.	50
Пимерзин А.А.	54, 176, 177	Семин Г.Л.	139
Пимерзин Ал.А.	54	Сергеев М.О.	83
Пирютко Л.В.	69, 158	Серов Ю.М.	81
Писарев С.А.	99	Сигаева С.С.	213
Пичугина Д.А.	66, 199	Сидорова О.И.	87
Подколзин С.	45	Симагина В.И.	126
Подоплелова Т.А.	143	Симакова И.Л.	145
Подьячева О.Ю.	73	Симакова О.А.	232
Попова Г.Я.	58	Сименцова И.И.	92
Потемкин Д.И.	139	Сименко Г.Ю.	106
Приходько И.Ю.	253	Синева Л.В.	138, 212
Приходько С.А.	252	Синельщикова О.Ю.	122
Прокофьев В.Ю.	100	Синюткин Д.Е.	226
Просвирин И.П.	126, 195	Слинько М.М.	34, 57
Прудюс С.В.	146	Смирнов А.В.	37
Пугачева Е.В.	160	Смирнов В.И.	179
Путин С.Б.	41	Смирнова Н.В.	116
		Смирнова Н.С.	101, 202, 203

Смоликов М.Д.	130, 193, 206, 208	Туракулова А.О.	90
Сморьго О.Л.	36	Тускаев В.А.	51
Сныггинков П.В.	139	Тюленин Ю.П.	34
Соболев В.И.	70, 163, 197	Тюмкина Т.В.	74
Собянин В.А.	139	Тюняев А.А.	137, 230
Соловьев С.А.	149	Удрас И.Е.	201
Соломоник И.Г.	138, 212	Уймин М.А.	161
Сонцев В.М.	146	Уржунцев Г.А.	104
Стадниченко А.И.	104	Усачев Н.Я.	223
Староконь Е.В.	69	Устыннок Л.Ю.	68
Старцев А.Н.	55	Устыннок Ю.А.	68
Старчак Е.Е.	97	Ушакова Т.М.	97
Стахеев А.Ю.	19	Фаворский О.Н.	135
Стеблевская Н.И.	82	Фатеев В.Н.	108
Степанова Л.Н.	200	Федорова Ю.Е.	210
Стонкус О.А.	196, 203	Федосов Д.А.	37
Стрижак П.Е.	91, 121, 211	Федотов А.А.	108
Струихина Н.О.	203	Федушак Т.А.	161
Струихина О.О.	101	Фесик Е.В.	118
Сукнев А.П.	205	Фетисова В.А.	217
Сульман М.Г.	151	Фитиджералд Д.	45
Сульман Э.М.	151	Филоненко Г.А.	92, 114
Суслов Д.С.	133	Флид В.Р.	143, 227
Сычева О.А.	117	Флид М.Р.	168
Тавадян Л.А.	76	Французова Н.А.	247
Тавторкин А.Н.	35	Фрейман Л.Л.	242
Талзи Е.П.	21	Фушман Э.А.	68
Тальшинский Р.М.	247	Хаджиен С.Н.	71, 136, 189, 209, 219
Тарабанько В.Е.	178	Халиков Д.Х.	86
Тарабанько Н.В.	178	Халилов И.Ф.	103
Тараканова А.В.	152	Халилов Л.М.	74
Таран О.П.	73	Харлампида Х.Э.	182
Тарарькин А.Г.	107	Харланов А.Н.	198
Тарасова Е.Ю.	117	Хасин А.А.	92, 114
Тарханова И.Г.	235	Хатькова Е.Ю.	212
Темкин О.Н.	80	Хлебникова Т.Б.	246, 253
Тепляков В.В.	144	Хотимский В.С.	144
Теренина М.В.	157	Храпковский Г.М.	67
Терентьев В.Я.	150	Хрущева А.А.	204
Ткач В.С.	133	Худошин А.Г.	183
Токарев А.В.	214	Цапало Л.И.	61
Томина Н.Н.	176, 177	Царукян С.В.	76
Топилин С.В.	47	Цветков О.Н.	127
Треггер Ю.А.	30, 155	Целотина М.И.	169
Третьяков В.Ф.	247	Цодиков М.В.	14, 60, 144
Третьяков К.В.	247	Цыбенкова С.Б.	77
Трусова Е.А.	204	Цырульников П.Г.	101, 202, 203, 205, 213
Трутнев Н.С.	204	Чалых А.Е.	99
Тузиков Ф.В.	120	Чапурина А.В.	49
Тузикова Н.А.	120	Челдстрём М.	141
Туков А.С.	233	Чепайкин Е.Г.	249
Тунгатарова С.А.	125	Черепанова С.В.	92

Чермашенцева Г.К.	92
Чернавский П.А.	71
Чесалов Ю.А.	58
Чжун Синьянь	152
Чистяков А.В.	228
Чудакова М.В.	228
Шайхутдинов Ш.	15
Шакун А.Н.	29
Шалыгин М.Г.	144
Шамов А.Г.	67
Шамсиев Р.С.	143
Шаранда Л.Ф.	156
Шаранда М.Е.	146
Шарыпов В.И.	142
Шестаков А.Ф.	66
Шешко Т.Ф.	81
Шикина Н.В.	135
Шилина М.И.	229
Шилов В.П.	88
Шклярук Б.Ф.	49
Школьников В.М.	127

Шляпин Д.А.	202
Шмаков А.Н.	61, 62
Шмидт А.Ф.	79
Шор А.М.	65
Шор Е.А.	65
Шуваева М.А.	207
Эльман А.Р.	179, 194
Юрьева Т.М.	92, 114
Юхвид В.И.	160
Ющенко Д.Ю.	246
Яковенко Р.Е.	184
Яковлев В.А.	35
Ярославцев А.Б.	14
Яшник С.А.	104, 135

*\* В авторский указатель включены фамилии авторов в соответствии с языком, на котором представлены тезисы докладов*

## Содержание I тома

<b>Пленарные лекции</b> .....	7
<b>ПЛ-1</b> Моисеев И.И. <b>Гомогенный металлокомплексный катализ: вчера, сегодня, завтра</b> .....	9
<b>ПЛ-2</b> Кудряшов С.И., Килячков А.А. <b>Стратегия развития нефтеперерабатывающей и нефте- и газохимической промышленности России</b> .....	10
<b>ПЛ-3</b> Пармон В.Н. <b>Физическая химия и современные проблемы гетерогенного катализа</b> .....	11
<b>ПЛ-4</b> Лихолобов В.А. <b>Тенденции приготовления катализаторов нефтепереработки</b> .....	12
<b>ПЛ-5</b> Цодиков М.В., Ярославцев А.Б. <b>Гибридные мембранные реакторы для селективного и скоростного протекания процессов нефтехимии</b> .....	14
<b>ПЛ-6</b> Шайхутдинов Ш. <b>“Монослойные” катализаторы: новые перспективы с точки зрения науки о поверхности</b> .....	15
<b>ПЛ-7</b> Носков А.С. <b>Вычислительная гидродинамика в разработке каталитических реакторов</b> .....	16
<b>Ключевые лекции</b> .....	17
<b>Секция 1. Физико-химические основы каталитических процессов</b>	
<b>КЛ-I-1</b> Стахеев А.Ю., Бухтияров В.И. <b>Размерные эффекты в катализе на нанесенных металлах</b> .....	19
<b>КЛ-I-2</b> Зубавичус Я.В. <b>Диагностика катализаторов на Курчатовском источнике синхротронного излучения: на пути к режиму <i>operando</i></b> .....	20

<b>КЛ-I-3</b> Оттенбахер Р.В., Лякин О.Ю., Брыляков К.П., Талзи Е.П. <b>Механизм процессов стереоселективного окисления, катализируемых негемовыми комплексами железа и марганца</b> .....	21
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

**Секция 2. Научные основы производства катализаторов**

<b>КЛ-II-1</b> Варгафтик М.Н. <b>Координационная химия – новая парадигма для синтеза биметаллических катализаторов</b> .....	22
<b>КЛ-II-2</b> Захаров В.А. <b>Новое поколение нанесенных титанмагниевого катализаторов как основа современных высокоэффективных процессов производства полиолефинов</b> .....	23
<b>КЛ-II-3</b> Иванова А.С. <b>Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение</b> .....	24

**Секция 3. Перспективные каталитические процессы**

<b>КЛ-III-1</b> Дедов А.Г. <b>Этилен из метана: химия и технология</b> .....	25
<b>КЛ-III-2</b> Максимов А.Л. <b>Катализаторы получения сырья для нефтехимии и высокоценных продуктов из возобновляемого сырья</b> .....	26
<b>КЛ-III-3</b> Кириллов В.А. <b>Каталитические процессы получения и применения синтез-газа в транспорте и энергетике</b> .....	27

**Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы**

<b>КЛ-IV-1</b> Rodkin M. <b>Industrial Heterogeneous Catalysis – Faster, Better, Cleaner</b> .....	28
<b>КЛ-IV-2</b> Шакур А.Н. <b>Катализаторы и процессы изомеризации легких бензиновых фракций</b> .....	29
<b>КЛ-IV-3</b> Трегер Ю.А. <b>Современные каталитические процессы в хлорной промышленности</b> .....	30



<b>Устные заказные доклады .....</b>	<b>31</b>
<b>Секция 1. Физико-химические основы каталитических процессов</b>	
<b>УДЗ-I-1</b> Богдан В.И.	
<b>Гетерогенно-каталитические реакции в суб- и сверхкритических условиях .....</b>	<b>33</b>
<b>УДЗ-I-2</b> <u>Корчак В.Н.</u> , Тюленин Ю.П., Бычков В.Ю., Слинко М.М., Песков Н.В.	
<b>Нелинейные и критические явления в реакциях гетерогенно-каталитического окисления C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов .....</b>	<b>34</b>
<b>Секция 2. Научные основы производства катализаторов</b>	
<b>УДЗ-II-1</b> <u>Нифантьев И.Э.</u> , Тавторкин А.Н., Яковлев В.А., Глебова Н.Н., Костицина Н.Н., Гавриленко И.Ф., Ройтерштейн Д.М.	
<b>Неодимовые комплексы со структурно жесткими объемистыми карбоксилатными и фосфатными лигандами: синтез, особенности строения и перспективы в полимеризации диенов .....</b>	<b>35</b>
<b>УДЗ-II-2</b> <u>Садыков В.А.</u> , Росс Дж., Смoryго О.Л., Мезенцева Н.В.	
<b>Научные основы дизайна нанокompозитных структурированных катализаторов превращения углеводов и биотоплив в синтез-газ и водород .....</b>	<b>36</b>
<b>Секция 3. Перспективные каталитические процессы</b>	
<b>УДЗ-III-1</b> <u>Иванова И.И.</u> , Федосов Д.А., Смирнов А.В., Князева Е.Е.	
<b>Мембранно-каталитические процессы на цеолитах .....</b>	<b>37</b>
<b>УДЗ-III-2</b> <u>Савченко В.И.</u> , Дорохов В.Г.	
<b>Каталитическое гидрирование полифункциональных органических соединений .....</b>	<b>38</b>
<b>УДЗ-III-3</b> Крылова А.Ю.	
<b>Катализаторы синтеза Фишера-Тропша - ядро стратегии получения синтетических жидких топлив .....</b>	<b>39</b>

<b>Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы</b>	
<b>УДЗ-IV-1</b>	<b>Климов О.В.</b>
	<b>Современные промышленные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций</b> .....40
<b>УДЗ-IV-2</b>	<b>Путин С.Б.</b>
	<b>Катализаторы в системах жизнеобеспечения</b> .....41
<b>Устные доклады</b> ..... 43	
<b>Секция 1. Физико-химические основы каталитических процессов</b>	
<b>УД-I-1</b>	<b>Дже Гао, Джих-Мирн Джехнг, Джорж Фитцджералд, Израиль Уакс, Саймон Подколзин</b>
	<b>Изучение активных центров катализаторов Mo/ZSM-5 для ароматизации метана</b> .....45
<b>УД-I-2</b>	<b><u>Магомедова М.В.</u>, Махлин В.А., Зыскин А.Г., Локтев А.С., Дедов А.Г.</b>
	<b>Кинетика окислительной конденсации метана на LiMnW-оксидном катализаторе</b> .....46
<b>УД-I-3</b>	<b><u>Джабиева З.М.</u>, Топилин С.В., <u>Джабиев Т.С.</u></b>
	<b>Кинетика полимеризации низших олефинов в присутствии цирконоценовых катализаторов</b> .....47
<b>УД-I-4</b>	<b><u>Бравая Н.М.</u>, Панин А.Н.</b>
	<b>Диметилированные цирконоцены с триизобутилалюминием в качестве активатора – эффективные гомогенные катализаторы сополимеризации олефиновых и диеновых мономеров</b> .....48
<b>УД-I-5</b>	<b><u>Недорезова П.М.</u>, Чапурина А.В., Клямкина А.Н., Аладьшев А.М., Шклярук Б.Ф.</b>
	<b>Особенности сополимеризации пропилена с этиленом и высшими <math>\alpha</math>-олефинами в массе пропилена на металлоценовых катализаторах</b> .....49
<b>УД-I-6</b>	<b>Захаров В.А., <u>Барабанов А.А.</u>, Семиколенова Н.В., Мацько М.А.</b>
	<b>Кинетические особенности каталитической полимеризации олефинов в присутствии моноцентровых и полицентровых катализаторов различного состава</b> .....50

УД-I-7	<u>Ришина Л.А.</u> , Галашина Н.М., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Kissin Y.V.	
	<b>Постметаллоценовые комплексы на основе дихлоридных соединений титана с диоксаландикарбонатным лигандом – катализаторы полимеризации олефинов</b> .....	51
УД-I-8	<u>Дроздов В.А.</u> , Арбузов А.Б., Лавренов А.В., Казаков М.О., Лихолобов В.А.	
	<b>Жидкофазное алкилирование изобутана бутенами на алюмохлоридных комплексах, полученных <i>in situ</i> из активированного алюминия и <i>трет</i>-бутилхлорида</b> .....	52
УД-I-9	<u>Коган В.М.</u> , Никульшин П.А.	
	<b>Развитие концепции межслойной динамики активных центров катализаторов гидрообессеривания на основе сульфидов переходных металлов</b> .....	53
УД-I-10	<u>Никульшин П.А.</u> , Можаяев А.В., Пимерзин Ал.А., Пимерзин А.А.	
	<b>Взаимосвязь каталитических свойств, состава и морфологии наноструктурированных сульфидов переходных металлов</b> .....	54
УД-I-11	Старцев А.Н.	
	<b>Концепция кислотно-основного катализа сульфидами металлов</b> .....	55
УД-I-12	<u>Магдалинова Н.А.</u> , Ключев М.В., Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н.	
	<b>Pt- и Pd-содержащие наноалмазы в гидрировании и гидроаминировании</b> .....	56
УД-I-13	Слинько М.М.	
	<b>Что может дать изучение автоколебательных режимов для понимания механизма гетерогенных каталитических реакций</b> .....	57
УД-I-14	<u>Каичев В.В.</u> , Сараев А.А., Чесалов Ю.А., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И.	
	<b>Механизм низкотемпературного окисления метанола на монослойных V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторах</b> .....	58
УД-I-15	<u>Borbáth L.</u> , Somodi F., Hegedűs M., Stichleutner S., Lázár K., Margitfalvi J.L.	
	<b>Application of <i>in situ</i> Mössbauer spectroscopy for the study of tin-modified Pt and Au catalysts used in low temperature CO oxidation</b> .....	59

<b>УД-I-16</b>	<u>Мурзин В.Ю.</u> , Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Цодиков М.В., Моисеев И.И.	
	<b><i>In-situ</i> EXAFS/XRD мониторинг формирования активных центров в Pd/Zn каталитических системах.....</b>	<b>60</b>
<b>УД-I-17</b>	<u>Аркатова Л.А.</u> , Пахнутов О.В., Шмаков А.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Цапало Л.И.	
	<b>Высокоактивные катализаторы на основе интерметаллидов для риформинга метана углекислым газом.....</b>	<b>61</b>
<b>УД-I-18</b>	<u>Мороз Б.Л.</u> , Нартова А.В., Зюзин Д.А., Герасимов Е.Ю., Шмаков А.Н., Зайковский В.И., Мороз Э.М., Бухтияров В.И.	
	<b>Взаимодействие металл-носитель в наноразмерных катализаторах Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: результаты изучения кинетики спекания и локальной структуры нанесенного золота.....</b>	<b>62</b>
<b>УД-I-19</b>	<u>Жаворонкова К.Н.</u> , Боева О.А., Антонов А.Ю.	
	<b>Кинетика низкотемпературного изотопного обмена в молекулярном водороде как метод определения энергии связи в металле на поверхности нанесенных катализаторов.....</b>	<b>63</b>
<b>УД-I-20</b>	<u>Ростовщикова Т.Н.</u> , Локтева Е.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М.	
	<b>Теоретический и экспериментальный анализ процессов переноса электрона на поверхности наноструктурированных катализаторов.....</b>	<b>64</b>
<b>УД-I-21</b>	<u>Шор Е.А.</u> , Лалетина С.С., Шор А.М., Наслузов В.А.	
	<b>Окисление NO на Ag<sub>7</sub> кластере, адсорбированном на поверхности оксида кремния. Квантово-химическое исследование методом внедренного кластера .....</b>	<b>65</b>
<b>УД-I-22</b>	<u>Пичугина Д.А.</u> , Белецкая А.В., Мухамедзянова Д.Ф., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е.	
	<b>Квантово-химическая диагностика наноэффектов в каталитических системах на основе золота.....</b>	<b>66</b>
<b>УД-I-23</b>	<u>Исаков Д.Р.</u> , Храпковский Г.М., Шамов А.Г.	
	<b>Механизм каталитического превращения метана на нанокластерах платины по данным квантово-химических расчетов.....</b>	<b>67</b>

<b>УД-I-24</b>	<u>Устынюк Л.Ю.</u> , Нифантьев И.Э., Фушман Э.А., Устынюк Ю.А., Лунин В.В.	
	<b>Каталитические превращения углеводородов на координационно-ненасыщенных соединениях Zr и Ti. Теоретическое исследование методом функционала плотности.....</b>	<b>68</b>
<b>УД-I-25</b>	<u>Староконь Е.В.</u> , Парфенов М.В., Пирютко Л.В., Панов Г.И.	
	<b>Низкотемпературное окисление метана в метанол на цеолите FeZSM-5.....</b>	<b>69</b>
<b>УД-I-26</b>	<u>Блохина А.С.</u> , Курзина И.А., Соболев В.И., Колтунов К.Ю., Водянкина О.В.	
	<b>Селективное окисление спиртов на серебряных катализаторах, нанесенных на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.....</b>	<b>70</b>
<b>УД-I-27</b>	<u>Чернавский П.А.</u> , Панкина Г.В., Крылова А.Ю., Лунин В.В., Хаджиев С.Н.	
	<b>Размерные эффекты в катализаторах синтеза Фишера-Тропша.....</b>	<b>71</b>
<b>УД-I-28</b>	<u>Сараев В.В.</u> , Крайкинский П.Б., Бочарова В.В., Матвеев Д.А.	
	<b>Металлоциклический механизм аддитивной полимеризации норборнена с участием комплексов Ni(I) и Ni(III).....</b>	<b>72</b>
<b>УД-I-29</b>	<u>Таран О.П.</u> , Кузнецов В.Л., Подьячева О.Ю., Пармон В.Н., Descorme C., Besson M.	
	<b>Катализаторы на основе углеродных материалов для глубокого жидкофазного окисления с участием O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Роль углерода.....</b>	<b>73</b>
<b>УД-I-30</b>	<u>Парфенова Л.В.</u> , Тюмкина Т.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.	
	<b>Комплексный циркониевый катализ в реакциях алюминийорганических соединений с олефинами: механизм и строение каталитически активных центров .....</b>	<b>74</b>
<b>УД-I-31</b>	<u>Кокорин А.И.</u> , Кулак А.И., Amal R., Teoh W.Y.	
	<b>Строение и активность фотокатализаторов на основе TiO<sub>2</sub>, допированного железом .....</b>	<b>75</b>
<b>УД-I-32</b>	<u>Бахчаджян Р.А.</u> , Царукян С.В., <u>Манучарова Л.А.</u> , Тавадян Л.А., Барро Ж., Мартинез Ф.О.	
	<b>Фотокаталитическое разложение 1-хлор-4-этилбензола .....</b>	<b>76</b>

<b>УД-И-33</b> <u>Быков В.И.</u> , Цыбенкова С.Б. <b>Нелинейные базовые модели макрокинетики</b> .....	77
<b>УД-И-34</b> <u>Городский С.Н.</u> <b>Новые гомогенные колебательные реакции: процесс карбонилирования алкинов <math>C_9-C_{12}</math></b> .....	78
<b>УД-И-35</b> <u>Шмидт А.Ф.</u> , Курохтина А.А., Ларина Е.В. <b>Новые кинетические подходы к решению проблем различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа</b> .....	79
<b>УД-И-36</b> <u>Брук Л.Г.</u> , Темкин О.Н. <b>Сопряженные и совмещенные каталитические процессы в химии и химической технологии</b> .....	80
<b>УД-И-37</b> <u>Шешко Т.Ф.</u> , Серов Ю.М. <b>Системы, содержащие наночастицы переходных металлов как катализаторы гидрогенизации оксидов углерода</b> .....	81
<b>УД-И-38</b> <u>Руднев В.С.</u> , Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Медков М.А., Стеблевская Н.И., Лебухова Н.В. <b>Плазменно-электролитическое оксидирование, как метод формирования на металлах оксидных носителей и катализаторов</b> .....	82
<b>УД-И-39</b> <u>Сергеев М.О.</u> , Антонов А.Ю., Нуртдинова К.Ф., Ревина А.А., Боева О.А. <b>Катализаторы на основе наночастиц платины, полученных в обратномцеллярных растворах</b> .....	83
<b>УД-И-40</b> <u>Матиенко Л.И.</u> , Мосолова Л.А., Бинюков В.И., Миль Е.М., Заиков Г.Е. <b>Важная роль Н-связей в механизмах каталитического окисления. Формирование наноструктур на основе комплексов никеля</b> .....	84
<b>УД-И-41</b> <u>Нагиев Т.М.</u> <b>Биомиметический катализ: реакции высокоселективного монооксигенирования субстратов пероксидом водорода</b> .....	85
<b>УД-И-42</b> <u>Халиков Д.Х.</u> , Мухидинов З.К., Горшкова Р.М. <b>Распад протопектина растительных клеток под действием кислотных катализаторов</b> .....	86

<b>УД-I-43</b> <u>Галанов С.И.</u> , Сидорова О.И. <b>Кинетика восстановления – реокисления марганецсодержащих систем, допированных соединениями щелочных металлов, в окислительной димеризации метана</b> .....	87
<b>УД-I-44</b> <u>Ананьев А.В.</u> , Шилов В.П., Ершов Б.Г. <b>Гетерогенно- каталитические редокс реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла</b> .....	88
<b>УД-I-45</b> Сараев В.В., <u>Крайкивский П.Б.</u> , Бочарова В.В., Матвеев Д.А. <b>Роль парамагнитных комплексов Ni(I) и Ni(III) в каталитических превращениях непредельных углеводородов</b> .....	89
<b>Секция 2. Научные основы производства катализаторов</b>	
<b>УД-II-1</b> <u>Голубина Е.В.</u> , Локтева Е.С., Туракулова А.О., Ерохин А.В., Перистый А.А., Лунин В.В. <b>Влияние природы поверхности и текстуры углеродных и оксидных носителей на формирование нанесенных частиц металлов, активных в восстановительных превращениях хлорбензолов и фенилацетилена</b> .....	90
<b>УД-II-2</b> <u>Космамбетова Г.Р.</u> , Мороз Э.М., Гуральский А.В., Стрижак П.Е. <b>Влияние структурных и размерных характеристик оксидных медь-церий-циркониевых систем на их каталитические свойства в процессах окисления СО и водорода</b> .....	91
<b>УД-II-3</b> <u>Сименцова И.И.</u> , Хасин А.А., Филоненко Г.А., Чермашенцева Г.К., Булавченко О.А., Черепанова С.В., Юрьева Т.М. <b>Влияние состава и структуры соединения-предшественника на каталитические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов в реакциях синтеза Фишера-Тропша</b> .....	92
<b>УД-II-4</b> <u>Корнеева Е.В.</u> , Иванова А.С. <b>Влияние поверхностно-активных веществ на текстуру оксида алюминия</b> .....	93
<b>УД-II-5</b> <u>Данилевич В.В.</u> , Исупова Л.А., Глазырин С.А., Носков А.С. <b>Высокоэффективные адсорбенты-осушители на основе оксида алюминия</b> .....	94

<b>УД-П-6</b> <u>Егорова С.Р.</u> , Ламберов А.А. Новый подход к синтезу микросферического алюмооксидного носителя для катализаторов кипящего слоя .....	95
<b>УД-П-7</b> <u>Malyschew A.</u> Expedient Catalyst Supports for Sophisticated Catalyst Design .....	96
<b>УД-П-8</b> <u>Ушакова Т.М.</u> , Старчак Е.Е., Новокшонова Л.А. Влияние природы активатора на каталитические свойства металлоценовых катализаторов в полимеризации олефинов.....	97
<b>УД-П-9</b> <u>Гончаров В.В.</u> , <u>Зажигалов В.А.</u> , Коломби П. Нанодисперсные катализаторы на металлических носителях, синтезированные методом низкотемпературной ионной имплантации .....	98
<b>УД-П-10</b> <u>Навалихина М.Д.</u> , <u>Чалых А.Е.</u> , <u>Писарев С.А.</u> , <u>Герасимов В.К.</u> Оптимизация низкопроцентных Ni-катализаторов на оксидах Al, модифицированных ГПС(W), путем перехода к нанокатализаторам, особенности их структурно-морфологических характеристик для ряда реакций .....	99
<b>УД-П-11</b> <u>Прокофьев В.Ю.</u> Массы для экструзии катализаторов: измерение и оптимизация формовочных свойств .....	100
<b>УД-П-12</b> <u>Афонасенко Т.Н.</u> , <u>Цырульников П.Г.</u> , <u>Струихина О.О.</u> , <u>Мироненко О.О.</u> , <u>Смирнова Н.С.</u> Приготовление методом ПСТ катализаторов (CuO-CeO <sub>2</sub> )/стеклоткань для селективного окисления CO в присутствии H <sub>2</sub> .....	101
<b>УД-П-13</b> <u>Гурьянов В.В.</u> , <u>Мухин В.М.</u> Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов .....	102
<b>УД-П-14</b> <u>Халилов И.Ф.</u> , Ламберов А.А., Ильясов И.Р., Назмиева И.Ф., Бикмурзин А.Ш. Оптимизация кислотных свойств Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализатора гидрирования методом химического модифицирования .....	103



<b>УД-П-15</b> <u>Яшник С.А.</u> , Исмагилов З.Р., Стадниченко А.И., Свинцицкий Д.А., Уржунцев Г.А., Бухтиярова Г.А., Боронин А.И., Исмаилов Э.Г.	
<b>Перспективы применения Pt(Pd)-цеолитного катализатора в глубокой гидроочистке дизельных фракций .....</b>	<b>104</b>
<b>УД-П-16</b> <u>Бельская О.Б.</u> , Мироненко Р.М., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.	
<b>Роль взаимодействия металлокомплекс-носитель в формировании активных центров катализаторов адсорбционного типа Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>105</b>
<b>УД-П-17</b> <u>Еременко Н.К.</u> , Образцова И.И, Сименюк Г.Ю. <b>Физико-химические основы синтеза биметаллических катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений .....</b>	<b>106</b>
<b>УД-П-18</b> Тарарыкин А.Г. <b>Каталитическое гидрирование палладия.....</b>	<b>107</b>
<b>УД-П-19</b> Федотов А.А., Григорьев С.А., Лютикова Е.К., <u>Фатеев В.Н.</u>	
<b>Плазмохимические методы синтеза электрокатализаторов.....</b>	<b>108</b>
<b>УД-П-20</b> <u>Далидчик Ф.И.</u> , Ковалевский С.А., Балашов Е.М., Буданов Б.А.	
<b>Природа корреляций каталитической активности гетерокислот с особенностями их туннельных спектров .....</b>	<b>109</b>
<b>УД-П-21</b> <u>Павлов М.Л.</u> , Басимова Р.А., Кутепов Б.И., Герзелиев И.М.	
<b>Синтез катализаторов трансалкилирования бензола диэтилбензолами .....</b>	<b>110</b>
<b>УД-П-22</b> <u>Седнева Т.А.</u> , Локшин Э.П., Беликов М.Л. <b>Синтез катализаторов с расширенным спектральным диапазоном фотоактивности на основе диоксида титана.....</b>	<b>111</b>
<b>УД-П-23</b> Maniecki T.P., <u>Kaczorowski P.</u> , Bawolak – Olczak K., Nowosielska M., Mierczyński P., Józwiak W.K.	
<b>The influence of the treatment procedure on the physicochemical properties of Cu-Cr-Al catalysts for methanol synthesis .....</b>	<b>112</b>

УД-П-24 <u>Верещагин С.Н.</u> , Аншиц Н.Н., Кондратенко Е.В., Аншиц А.Г.	
<b>Новый подход к получению катализаторов окислительной димеризации метана (ОДМ)</b> .....	113
УД-П-25 <u>Минюкова Т.П.</u> , Хасин А.А., Баронская Н.А., Кривенцов В.В., Рожко Е.С., Филоненко Г.А., Демешкина М.П., Юрьева Т.М.	
<b>Катализатор на основе нанодисперсного метастабильного частично гидратированного оксида железа - 2-полосного ферригидрита для процесса среднетемпературной паровой конверсии СО</b> .....	114
УД-П-26 Белый А.С.	
<b>Научные основы производства катализаторов риформинга бензиновых фракций</b> .....	115
УД-П-27 <u>Смирнова Н.В.</u> , Куриганова А.Б., Леонтьева Д.В.	
<b>Перспективы использования переменного тока для синтеза наноразмерных платиносодержащих металлуглеродных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов</b> .....	116
УД-П-28 <u>Тарасова Е.Ю.</u> , Кузнецов С.И., Петров А.Л., Саблукова И.В.Б Сычева О.А.	
<b>Применение лазерного излучения для синтеза и модификации структуры каталитически активных материалов</b> .....	117
УД-П-29 <u>Мальчиков Г.Д.</u> , Фесик Е.В., Гребнев В.В., Заражевский В.И., Лыкова Т.Н.	
<b>Способ получения бинарных каталитических систем в гидротермальных условиях</b> .....	118
УД-П-30 Овсиенко О.Л.	
<b>Влияние добавок Cs и Na на свойства катализатора конверсии СО</b> .....	119
УД-П-31 <u>Тузиков Ф.В.</u> , Ларичев Ю.В., Тузикова Н.А.	
<b>Новый метод анализа дисперсного состава наночастиц активных компонентов гетерогенных катализаторов</b> .....	120
УД-П-32 Стрижак П.Е.	
<b>Влияние размера наночастиц металлов и оксидов на их каталитические свойства</b> .....	121

<b>УД-П-33</b> <u>Беспрозванных Н.В.</u> , Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Власов Е.А.	
<b>Синтез и исследование каталитической активности некоторых титанатов лития</b> .....	122
<b>УД-П-34</b> <u>Княжева О.А.</u> , Бакланова О.Н., Леонтьева Н.Н., Лавренев А.В., Булучевский Е.А., Лихолобов В.А.	
<b>Синтез Ni-Mo катализаторов с применением метода механохимической активации</b> .....	123
<b>УД-П-35</b> <u>Мезенцева Н.В.</u> , Зевак Е.Г., Сазонова Н.Н., Аликина Г.М., Кригер Т.А., Гуляев Р.В., Бобин А.С., Музыкантов В.С., Садовская Е.М., Рогов В.А., Садыков В.А.	
<b>Нанокристаллические допированные оксиды церия-циркония: влияние взаимодействия металл-носитель на каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии CH<sub>4</sub></b> .....	124
<b>УД-П-36</b> <u>Досумов К.</u> , Тунгатарова С.А.	
<b>Гетерополиоксидные катализаторы окислительного превращения C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканов</b> .....	125
<b>УД-П-37</b> <u>Симагина В.И.</u> , Нецкина О.В., Комова О.В., Озерова А.М., Кочубей Д.И., Одегова Г.В., Просвирина И.П.	
<b>Разработка катализаторов для систем хранения водорода на основе борогидрида натрия</b> .....	126
<b>Секция 3. Перспективные каталитические процессы</b>	
<b>УД-Ш-1</b> <u>Цветков О.Н.</u> , Алексеенко Л.Н., Школьников В.М.	
<b>Новые каталитические процессы получения базовых масел</b> .....	127
<b>УД-Ш-2</b> Лавренев А.В.	
<b>Боратсодержащий оксид алюминия как эффективная основа полифункциональных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза моторных топлив</b> .....	128
<b>УД-Ш-3</b> Кадиев Х.М.	
<b>Новый этап развития технологий переработки тяжелого углеводородного сырья</b> .....	129

<b>УД-III-4</b>	<u>Смоликов М.Д.</u> , Кирьянов Д.И., Затолокина Е.В., Белый А.С.	
	<b>Интегрированные процессы для получения компонентов современных моторных топлив</b>	130
<b>УД-III-5</b>	<u>Кади́рбеков К.А.</u> , Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Жамбакин Д.К., Дюсебаев Х.А., Нагманова Р.А., Аппазов Н.	
	<b>Особенности формирования и распределения активных фаз в клиноптилолите при нанесении гетерополиоксидов и их связь с его активностью при крекинге парафинов</b>	131
<b>УД-III-6</b>	<u>Максимов А.Л.</u> , <u>Куликов А.Б.</u> , Вилесов А.С., Галкина Е.В., Остроумова В.А., Баранова С.В.	
	<b>Олигомеризация децена-1 в присутствии катализаторов на основе мезопористых молекулярных сит</b>	132
<b>УД-III-7</b>	<u>Суслов Д.С.</u> , Быков М.В., Белова М.В., Ткач В.С.	
	<b>Высокоэффективные катализаторы превращения ненасыщенных углеводородов на основе катионных комплексов палладия и эфирата трифторида бора</b>	133
<b>УД-III-8</b>	<u>Григорьева Н.Г.</u> , Кутепов Б.И.	
	<b>Цеолитные катализаторы в димеризации и олигомеризации олефинов</b>	134
<b>УД-III-9</b>	<u>Исмагилов З.Р.</u> , Яшник С.А., Шикина Н.В., Керженцев М.А., Загоруйко А.Н., Пармон В.Н., Фаворский О.Н.	
	<b>Каталитические пакеты с пониженным содержанием Pd для ККС ГТУ малой мощности</b>	135
<b>УД-III-10</b>	<u>Кулумбе́гов Р.В.</u> , Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.	
	<b>Каталитическая переработка диметилового эфира в углеводороды</b>	136
<b>УД-III-11</b>	<u>Локтев А.С.</u> , Дедов А.Г., Нипан Г.Д., Кецко В.А., Пархоменко К.В., Тюняев А.А., Моисеев И.И.	
	<b>Каталитические свойства композитов щелочной металл - W – Mn - SiO<sub>2</sub> в окислительных превращениях метана</b>	137

<b>УД-III-12</b> <u>Мордкович В.З.</u> , Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Митберг Э.Б., Синева Л.В., Соломоник И.Г.	
<b>Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора Фишера–Тропша</b> .....	138
<b>УД-III-13</b> <u>Снытников П.В.</u> , Бадмаев С.Д., Потемкин Д.И., Зырянова М.М., Веняминов С.А., Беляев В.Д., Семин Г.Л., Собянин В.А.	
<b>Катализаторы для мультитопливного процессора получения водородсодержащего газа из спиртов</b> .....	139
<b>УД-III-14</b> Романовский Б.В.	
<b>Ионные жидкости в гетерогенном катализе</b> .....	140
<b>УД-III-15</b> Челдстрём М., Кумар Н., <u>Мурзин Д.Ю.</u>	
<b>Гидролитическое гидрирование целлюлозы и гемицеллюлоз</b> .....	141
<b>УД-III-16</b> <u>Кузнецов Б.Н.</u> , Шарыпов В.И., Барышников С.В., Гришечко Л.И.	
<b>Интегрированный каталитический процесс получения жидких топлив из возобновляемого лигноцеллюлозного сырья</b> .....	142
<b>УД-III-17</b> <u>Беренблум А.С.</u> , Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р.	
<b>Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел</b> .....	143
<b>УД-III-18</b> <u>Тепляков В.В.</u> , Цодиков М.В., Шалыгин М.Г., Хотимский В.С.	
<b>Новые мембранные и каталитические технологии для кондиционирования и переработки биогаза</b> .....	144
<b>УД-III-19</b> <u>Симакова И.Л.</u> , Пармон В.Н.	
<b>Гидробензилирование в присутствии Pd/C – ключевая стадия синтеза 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана</b> .....	145
<b>УД-III-20</b> <u>Брей В.В.</u> , Шаранда М.Е., Прудюс С.В., Сонцев В.М.	
<b>Каталитическая трансформация биоспиртов (этанол, бутанол, глицерин) в полезные химические продукты</b> .....	146
<b>УД-III-21</b> <u>Гильманов Х.Х.</u> , Ламберов А.А.	
<b>Проблемы и перспективы развития инновационных технологий в ОАО «Нижекамскнефтехим»</b> .....	147

<b>УД-III-22</b> <u>Иткулова Ш.С.</u> , Закумбаева Г.Д. <b>Углекислотная конверсия попутного газа на цеолитсодержащих катализаторах</b> .....	148
<b>УД-III-23</b> <u>Соловьев С.А.</u> , Капран А.Ю., Губарени Е.В., Курилец Я.П., Орлик С.Н. <b>Комбинированный риформинг метана и метанола на структурированных катализаторах</b> .....	149
<b>УД-III-24</b> <u>Делендик К.И.</u> , Войтик О.Л., Быков Л.А., Барелко В.В., Быкова Н.В., Бризицкий О.Ф., Терентьев В.Я. <b>Особенности паровой и воздушной конверсии метана на металлосеточных катализаторах</b> .....	150
<b>УД-III-25</b> <u>Сульман Э.М.</u> , Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Долуда В.Ю. <b>Каталитическое окисление токсичных органических соединений сточных вод</b> .....	151
<b>УД-III-26</b> Тараканова А.В., Рахманов Э.В., Чжун Синьянь, Акопян А.В., <u>Анисимов А.В.</u> <b>Окисление органических соединений серы в присутствии эндвичевых пероксокомплексов ниобия</b> .....	152
<b>УД-III-27</b> <u>Сваровская Л.И.</u> , Алтунина Л.К. <b>Биокаталитические процессы восстановления нефтезагрязненных почв и грунтов</b> .....	153
<b>УД-III-28</b> <u>Козлова Е.А.</u> , Любина Т.П., Насалевич М.А., Воронцов А.В., Пармон В.Н. <b>Фотокаталитическое окисление этанола под видимым светом на катализаторах CdS/ZnS/TiO<sub>2</sub></b> .....	154
<b>УД-III-29</b> Трегер Ю.А., <u>Розанов В.Н.</u> , Епихина С.В., Мурашова О.П. <b>Получение этилена и пропилена каталитическим пиролизом хлористого метила, полученного из природного газа</b> .....	155
<b>УД-III-30</b> <u>Бумагин Н.А.</u> , Шаранда Л.Ф., Голицина Н.Е., Огенко В.М., Волков С.В., Голанцов Н.Е. <b>Высокоэффективные палладиевые катализаторы на пирогенном оксиде углерода с углеродным покрытием</b> .....	156

<b>УД-III-31</b> Караханов Э.А., <u>Кардашева Ю.С.</u> , Максимов А.Л., Рунова Е.А., Теренина М.В. <b>Гидроаминаметилирование высших алкенов с использованием метилформиата</b> .....	157
<b>УД-III-32</b> <u>Иванов Д.П.</u> , Пирютко Л.В., Панов Г.И. <b>Окислительное гидроксирование фенола закисью азота</b> .....	158
<b>УД-III-33</b> <u>Кустов А.Л.</u> , Коклин А.Е., Богдан В.И. <b>Парциальное окисление ароматических соединений закисью азота в сверхкритических условиях</b> .....	159
<b>УД-III-34</b> <u>Борщ В.Н.</u> , Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. <b>Полиметаллические катализаторы глубокого окисления на основе СВС-интерметаллидов</b> .....	160
<b>УД-III-35</b> <u>Федушак Т.А.</u> , Петренко Т.В., Канашевич Д.А., Восмериков А.В., Уймин М.А., Ермаков А.Е. <b>Влияние дисперсности на активность нанопорошковых катализаторов гидроочистки</b> .....	161
<b>УД-III-36</b> <u>Ивченко П.В.</u> , Нифантьев И.Э., Багров В.В. <b>Дизайн эффективных цирконоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов</b> .....	162
<b>УД-III-37</b> <u>Колтунов К.Ю.</u> , Соболев В.И. <b>Селективное окисление этанола молекулярным кислородом на твердых катализаторах</b> .....	163
<b>УД-III-38</b> <u>Семенов И.П.</u> , Меньщиков В.А. <b>Исследование процесса дегидрирования этанола в этилацетат</b> .....	164
<b>УД-III-39</b> <u>Matras J.</u> , Niewiadomski M., Ruppert A., Jędrzejczyk M., Kałużna-Czaplińska J., Grams J. <b>Catalytic pyrolysis of biomass to gases for industrial application</b> .....	165

#### Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

<b>УД-IV-1</b> Капустин В.М. <b>Роль отечественных технологий и катализаторов в современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России</b> .....	166
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<b>УД-IV-2</b> Левин О.В. <b>Современный сервис ООО «НЗК» в области каталитических процессов нефтепереработки</b> .....	167
<b>УД-IV-3</b> Флид М.Р. <b>Пути интенсификации процесса оксихлорирования этилена в псевдооживленном слое катализатора</b> .....	168
<b>УД-IV-4</b> Целютина М.И., <u>Гизетдинова А.Ф.</u> , Касьянова Л.З., Саметов Л.Я. <b>Опыт промышленной эксплуатации катализатора высокотемпературной изомеризации в процессе изомеризации n-пентана</b> .....	169
<b>УД-IV-5</b> <u>Дадаходжаев А.Т.</u> , Рахимжанов Т.А., Сайдахмедов Х.А. <b>О результатах промышленных испытаний катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) и поглотителя сернистых соединений</b> .....	170
<b>УД-IV-6</b> <u>Пахомов Н.А.</u> , Парахин О.А., Кашкин В.Н., Немыкина Е.И., Данилевич В.В., Савельев В.С. <b>Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования низших парафинов</b> .....	171
<b>УД-IV-7</b> <u>Гартман В.Л.</u> , Обысов А.В., Дульнев А.В., Афанасьев С.В. <b>Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов</b> .....	172
<b>УД-IV-8</b> <u>Касьянова Л.З.</u> , Морозов Ю.В. <b>Алюмохромовый катализатор дегидрирования низших парафинов</b> .....	173
<b>УД-IV-9</b> <u>Бекмухамедов Г.Э.</u> , Катаев А.Н., Егорова С.Р., Габидуллин Л.И., Ламберов А.А. <b>Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования низших парафинов</b> .....	174
<b>УД-IV-10</b> <u>Бухтиярова Г.А.</u> , Климов О.В., Нуждин А.Л., Власова Е.Н., Александров П.В., Пашигрева А.В., Кашкин В.Н., Носков А.С. <b>Глубокая гидроочистка дизельных дистиллятов различного происхождения на катализаторе нового поколения ИК-ГО-1</b> .....	175



<b>УД-IV-11</b> Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Можавев А.В., <u>Томина Н.Н.</u> <b>Катализаторы глубокой гидроочистки нефтяных фракций: состав, синтез и генезис наноструктурированной активной фазы</b> .....	176
<b>УД-IV-12</b> <u>Максимов Н.М.</u> , Томина Н.Н., Пимерзин А.А. <b>Активность катализаторов на основе гетерополисоединений Мо в конкурирующих реакциях процесса глубокой гидроочистки нефтяных фракций</b> .....	177
<b>УД-IV-13</b> <u>Тарабанько В.Е.</u> , Тарабанько Н.В. <b>Применение ванадиевых катализаторов производства SO<sub>3</sub> для окисления хлористого водорода</b> .....	178
<b>УД-IV-14</b> <u>Эльман А.Р.</u> , Смирнов В.И., Овсянникова Л.В., Батов А.Е. <b>Синтез <sup>13</sup>C-соединений методами жидкофазного каталитического карбонилирования</b> .....	179
<b>УД-IV-15</b> Бокий В.А. <b>Катализаторы на сетчатых носителях</b> .....	180
<b>УД-IV-16</b> Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., <u>Захаров В.П.</u> , Мингалеев В.З., Захарова Е.М. <b>Синтез полиизопрена на модифицированных в турбулентных потоках титановых катализаторах</b> .....	181
<b>УД-IV-17</b> <u>Харлампида Х.Э.</u> , Абрамов А.Г., Каралин Э.А., Мухамадиев Д.Т. <b>Изменение физико-химических свойств алюмооксидного катализатора газофазной дегидратации 1-фенилэтанола в процессе промышленной эксплуатации</b> .....	182
<b>УД-IV-18</b> <u>Худошин А.Г.</u> , Митрофанова А.Н., Лунин В.В. <b>Каталитическое озонирование модельных соединений лигнина в барботажном реакторе с естественной циркуляцией жидкой фазы</b> .....	183
<b>УД-IV-19</b> <u>Савостьянов А.П.</u> , Земляков Н.Д., Яковенко Р.Е., Бычкова А.Н. <b>Численные исследования процесса синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> в проточно-циркуляционной технологической схеме</b> .....	184

<b>УД-IV-20</b> <u>Петров Р.В.</u> , Решетников С.И. <b>Математическое моделирование регенерации хроммагниевого катализатора</b> .....	185
<b>УД-IV-21</b> <u>Островский Н.М.</u> <b>Проблемы интерпретации экспериментов при дезактивации катализаторов</b> .....	186
<b>УД-IV-22</b> <u>Герасев А.П.</u> <b>Термодинамика необратимых автоволновых процессов в слое катализатора. Каталитические, фильтрационные и гибридные автоволны</b> .....	187
<b>УД-IV-23</b> <u>Кипнис М.А.</u> , Волнина Э.А. <b>Селективное окисление СО в режиме воспламенения поверхности катализатора</b> .....	188
<b>УД-IV-24</b> <u>Белозорев А.В.</u> , Махлин В.А., Хаджиев С.Н. <b>Эксергетический анализ GTL-технологий</b> .....	189
<b>УД-IV-25</b> <u>Окунев Б.Н.</u> <b>Энергосберегающие термодинамические циклы в процессах конверсии природного газа</b> .....	190
<b>УД-IV-26</b> <u>Кравцов А.В.</u> , Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н. <b>Инновационный подход к моделированию многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии</b> .....	191

## Доклады молодых ученых

### Секция 1. Физико-химические основы каталитических процессов

<b>УДМ-I-1</b> <u>Волков А.А.</u> , Булучевский Е.А., Лавренов А.В. <b>Влияние фазового состояния реакционной среды на кинетические характеристики олигомеризации этилена на катализаторе <math>\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b> .....	192
<b>УДМ-I-2</b> <u>Казанцев К.В.</u> , Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Белый А.С. <b>Закономерности изомеризации н-гексана на цирконийсульфатных катализаторах</b> .....	193
<b>УДМ-I-3</b> <u>Курбатова Н.А.</u> , Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. <b>Кинетика и механизм каталитической газификации угля диоксидом углерода</b> .....	194

УДМ-И-4	<u>Миллер А.В.</u> , Каичев В.В., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.	
	<b><i>In situ</i> исследование разложения и окисления метанола на Pt(111) методами РФЭС и масс-спектрометрии.....</b>	<b>195</b>
УДМ-И-5	<u>Мамонтов Г.В.</u> , Стонкус О.А., Кибис Л.С., Боронин А.И., Водянкина О.В.	
	<b>Реакционная способность частиц серебра на поверхности SiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>196</b>
УДМ-И-6	<u>Дорофеева Н.В.</u> , Мамонтов Г.В., Соболев В.И., Колтунов К.Ю., Водянкина О.В.	
	<b>Ag- и Cu-содержащие фосфаты циркония в процессах селективного превращения этанола.....</b>	<b>197</b>
УДМ-И-7	<u>Ерохин А.В.</u> , Локтева Е.С., Голубина Е.В., Харланов А.Н.	
	<b>Влияние характера взаимодействия компонентов в системе Ni/ультрадисперсный алмаз на каталитические свойства в гидрировании фенилацетилена .....</b>	<b>198</b>
УДМ-И-8	<u>Белецкая А.В.</u> , Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.	
	<b>Квантово-химическое исследование образования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на золотосодержащих кластерах .....</b>	<b>199</b>
<b>Секция 2. Научные основы производства катализаторов</b>		
УДМ-П-1	<u>Степанова Л.Н.</u> , Бельская О.Б., Казаков М.О., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А.	
	<b>Влияние кислотно-основных свойств слоистых двойных гидроксидов на процесс формирования и каталитические свойства Pt-содержащих катализаторов дегидрирования пропана .....</b>	<b>200</b>
УДМ-П-2	<u>Киреева А.С.</u> , Пашков В.В., Удрас И.Е., Голинский Д.В., Белый А.С.	
	<b>Влияние модифицирующих добавок Ge, Ga, Ti, Zr на кислотность носителя катализаторов ароматизации C<sub>3</sub> – C<sub>7</sub> .....</b>	<b>201</b>
УДМ-П-3	<u>Смирнова Н.С.</u> , Мироненко О.О., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г., Кочубей Д.И.	
	<b>Исследование методом EXAFS нанесенных Pd/Сибунит и (Pd-Ga)/Сибунит катализаторов селективного жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен .....</b>	<b>202</b>

<b>УДМ-II-4</b>	<u>Мироненко О.О.</u> , Струихина Н.О., Смирнова Н.С., Кочубей Д.И., Гуляев Р.В., Боронин А.И., Стонкус О.А., Цырульников П.Г.	
	<b>Катализаторы на основе Pd и Ga для жидкофазного селективного гидрирования ацетилена в этилен, приготовленные методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ)</b> .....	203
<b>УДМ-II-5</b>	<u>Загайнов И.В.</u> , Трусова Е.А., Хрущева А.А., Трутнев Н.С.	
	<b>Окисление СО на наноразмерном CeO<sub>2</sub></b> .....	204
<b>УДМ-II-6</b>	<u>Котолевич Ю.С.</u> , Сукнев А.П., Цырульников П.Г., Гончаров В.Б., Бальжинимаев Б.С.	
	<b>Приготовление катализаторов Ag/стеклоткань импульсным термосинтезом и их исследование в реакции окислительного дегидрирования метанола (ОДМ)</b> .....	205
<b>УДМ-II-7</b>	<u>Бикметова Л.И.</u> , Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Белый А.С.	
	<b>Синтез и исследование Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, в реакции изомеризации н-гексана</b> .....	206
 <b>Секция 3. Перспективные каталитические процессы</b>		
<b>УДМ-III-1</b>	<u>Шуваева М.А.</u> , Нуждин А.Л., Баюков О.А., Мартьянов О.Н., Бухтиярова Г.А.	
	<b>Синтез и исследование Fe-содержащих катализаторов алкилирования бензола</b> .....	207
<b>УДМ-III-2</b>	<u>Белопухов Е.А.</u> , Белый А.С., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д.	
	<b>Катализаторы Pt/MOR для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций</b> .....	208
<b>УДМ-III-3</b>	<u>Ионин Д.А.</u> , Букина З.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.	
	<b>Переработка природного и попутных нефтяных газов в углеводороды</b> .....	209

<b>УДМ-III-4</b> <u>Арапова М.В.</u> , Мезенцева Н.В., Герасимов Е.Ю., Кригер Т.А., Аликина Г.М., Федорова Ю.Е., Пелипенко В.В., Садыков В.А.	
<b>Дизайн нанокompозитных материалов на основе оксидов V<sub>i</sub> и Mn для селективного выделения кислорода в мембранных реакторах</b> .....	210
<b>УДМ-III-5</b> <u>Гуральский А.В.</u> , Космамбетова Г.Р., Мороз Э.М., Гриценко В.И., Стрижак П.Е.	
<b>Каталитические свойства Cu-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> катализаторов избирательного окисления CO в реакции окисления водорода</b> .....	211
<b>УДМ-III-6</b> <u>Ермолаев И.С.</u> , Ермолаев В.С., Митберг Э.Б., Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Хатькова Е.Ю.	
<b>Промотирование катализаторов синтеза Фишера–Тропша высокодисперсным кобальтом</b> .....	212
<b>УДМ-III-7</b> <u>Сигаева С.С.</u> , Цырульников П. Г.	
<b>Окислительный пиролиз метана на фехралевых спиралях</b> .....	213
<b>УДМ-III-8</b> <u>Кирилин А.В.</u> , Токарев А.В., Кустов Л.М., Мурзин Д.Ю.	
<b>Получение водорода по реакции водяного риформинга компонентов биомассы</b> .....	214
 <b>Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы</b>	
<b>УДМ-IV-1</b> <u>Романовский Р.В.</u> , Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.	
<b>Исследование взаимосвязи кинетических закономерностей процесса дегидрирования парафинов с физическими свойствами катализаторов</b> .....	215
<b>УДМ-IV-2</b> <u>Mierczynski P.</u> , Maniecki T.P., Jozwiak W.K.	
<b>Copper supported catalysts in steam reforming of methanol</b> .....	216
<b>УДМ-IV-3</b> <u>Фетисова В.А.</u> , Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.	
<b>Моделирование процесса алкилирования бензола с учетом изменения активности катализатора</b> .....	217
<b>УДМ-IV-4</b> <u>Maniecki T.P.</u> , Kaczorowski P., Bawolak – Olczak K., Mierczyński P., Józwiak W.K.	
<b>The influence of alkali ions on the catalytic performance of Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis reaction</b> .....	218

**УДМ-IV-5** Лядов А.С., Крылова А.Ю., Хаджиев С.Н.  
**Наногетерогенные железосодержащие катализаторы для  
синтеза Фишера-Тропша** .....219

**Симпозиум I. «Каталитический органический синтез»,  
посвященный 150-летию  
со дня рождения Н.Д. Зелинского** .....221

**Ключевые лекции**

**КЛ-СІ-1** Усачев Н.Я.  
**Основополагающие исследования Н.Д. Зелинского  
в области каталитического органического синтеза** .....223

**КЛ-СІ-2** Анаников В. П.  
**Гомогенные, гетерогенные и наноразмерные  
каталитические системы в органическом синтезе:  
образование связей углерод-углерод и углерод-гетероатом**.....224

**КЛ-СІ-3** Караханов Э.А.  
**Создание супрамолекулярных катализаторов для  
нефтехимического и органического синтеза: от  
двухфазных систем к гибридным материалам**.....225

**КЛ-СІ-4** Злотин С.Г., Кучеренко А.С., Сиюткин Д.Е.,  
Мальцев О.В., Кочетков С.В.  
**Хиральные органокатализаторы, модифицированные  
ионными группами: синтез и применение в  
асимметрическом катализе** .....226

**КЛ-СІ-5** Флид В.Р.  
**Молекулярный дизайн катализаторов и механизмы  
реакций с участием норборнадиена**.....227

**Устные доклады**

**УД-СІ-1** Чистяков А.В., Мурзин В.Ю., Чудакова М.В.,  
Губанов М.А.  
**Каталитические превращения спиртов в углеводороды  
различных классов – путь к получению биотоплив**.....228

**УД-СІ-2** Шилина М.И.  
**Металлокомплексный механизм активации алканов  
галогенидами алюминия и переходных металлов**.....229

<b>УД-СІ-3</b> <u>Тюняев А.А.</u> , Пархоменко К.В., Рожер А.-С., Дедов А.Г., Локтев А.С., Моисеев И.И.	
<b>Новые эффективные катализаторы углекислотной конверсии метана</b> .....	230
<b>УД-СІ-4</b> <u>Елисеев О.Л.</u> , Бондаренко Т.Н., Лapidус А.Л.	
<b>Карбонилирование олефинов, спиртов и бензилхлоридов в среде ионных жидкостей</b> .....	231
<b>УД-СІ-5</b> <u>Симакова О.А.</u> , Мурзина Е.В., Мяки-Арвела П., Вилфёр С., Мурзин Д.Ю.	
<b>Каталитические превращения природного лигнана гидроксиматарезинола на золотых катализаторах</b> .....	232
<b>УД-СІ-6</b> <u>Нечаев М.С.</u> , Асаченко А.Ф., Буш А.А., Колычев Е.Л., Джеваков П.Б., Морозов О.С., Лунчев А.В., Туков А.С.	
<b>Новые типы стабильных диаминокарбенов. Синтез и применение в катализе</b> .....	233
<b>УД-СІ-7</b> <u>Васильев А.А.</u> , Кучуров И.В., Бурукин А.С., Злотин С.Г.	
<b>Катализируемое палладием арилирование и аминирование полихлораренов</b> .....	234
<b>УД-СІ-8</b> Тарханова И.Г.	
<b>Катализаторы радикальных процессов на основе металлокомплексов с реакционноспособными лигандами</b> .....	235
<b>Симпозиум II. «Каталитические процессы малотоннажной химии»</b> .....	237
<b>Ключевые лекции</b>	
<b>КЛ-СП-1</b> Бескопыльный А.М.	
<b>Технические и технологические возможности комплексных модульных установок «Уфа-1», «Уфа-2» при создании малотоннажных производств продуктов органической химии</b> .....	239
<b>КЛ-СП-2</b> Касиков А.Г.	
<b>Технология получения рения из ЖНС</b> .....	240
<b>КЛ-СП-3</b> Пай З.П.	
<b>Импортозамещающие продукты малотоннажной органической химии</b> .....	241

<b>КЛ-СП-4</b> <u>Фрейман Л.Л.</u> , Бухтиярова Г.А., Выголов Н.В., Никулина И.В. <b>Перспективы внедрения современных катализаторов нефтепереработки в процессы получения экологически чистых видов топлив</b> .....	242
<b>КЛ-СП-5</b> Жижина Е.Г. <b>Перспективы использования растворов Мо-V-P гетерополикислот в качестве катализаторов</b> .....	243
<b>Устные доклады</b>	
<b>УД-СП-1</b> <u>Голосман Е.З.</u> <b>Гетерогенные цементсодержащие катализаторы</b> .....	244
<b>УД-СП-2</b> <u>Макаршин Л.Л.</u> , Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Пармон В.Н. <b>Микроканальный реактор – новый высокоэффективный инструмент для тонкого органического синтеза</b> .....	245
<b>УД-СП-3</b> <u>Хлебникова Т.Б.</u> , Конев В.Н., Ющенко Д.Ю., Пай З.П. <b>Хиральные гомогенные катализаторы асимметрических реакций на основе дитерпенов растительного происхождения</b> .....	246
<b>УД-СП-4</b> <u>Третьяков В.Ф.</u> , Макарфи И.Ю., Третьяков К.В., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Французова Н.А., Ерофеев В.И. <b>Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводороды</b> .....	247
<b>УД-СП-5</b> <u>Добрынкин Н.М.</u> , Батыгина М.В., Носков А.С., Besson M. <b>Исследование промотированных рутений -углеродных катализаторов в реакциях окисления фенола и органических кислот кислородом в водных растворах</b> .....	248
<b>УД-СП-6</b> Чепайкин Е.Г. <b>Гомогенный катализ некоторых реакций с участием монооксида углерода</b> .....	249
<b>УД-СП-7</b> <u>Голиков Д.В.</u> , Кашина А.О. <b>Современное лабораторное пространство – тенденции развития</b> .....	250



<b>УД-СП-8</b> Макаренко М.Ю. <b>Компания "Элемент" - официальный дистрибьютор Shimadzu (Япония) и Spescac (Великобритания)</b> .....	<b>251</b>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

**Устная молодежная секция**

<b>УДМ-СП-1</b> <u>Приходько С.А.</u> , Адонин Н.Ю., Пармон В.Н <b>Особенности каталитических технологий в малотоннажном производстве</b> .....	<b>252</b>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<b>УДМ-СП-2</b> <u>Селиванова Н.В.</u> , Бердникова П.В., Приходько И.Ю., <u>Хлебникова Т.Б.</u> , Пай З.П. <b>Карбоновые кислоты – предшественники медицинских препаратов</b> .....	<b>253</b>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

<b>УДМ-СП-3</b> <u>Бердникова П.В.</u> , Пай З.П. <b>Гомогенные катализаторы на основе пероксополиоксвольфрамов для реакций синтеза предшественников медицинских препаратов</b> .....	<b>254</b>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

Авторский указатель.....	<b>255</b>
--------------------------	------------

Содержание .....	<b>262</b>
------------------	------------

# Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» Том I

## Сборник тезисов докладов

Под общей редакцией акад. В.Н. Пармона

Тезисы докладов опубликованы в представленном авторами виде,  
ответственность за содержание тезисов остается за авторами.

Составители:	И.Ю. Мутас К.П. Брыляков О.В. Турова Н.В. Селиванова
Компьютерная обработка	А.А. Спиридонов Ю.В. Климова
Обложка:	Н.Ф. Потеряева