



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

“Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы”

**СБОРНИК
ТЕЗИСОВ**

1-4 октября 2019 г.

Красноярск, Россия



Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН»

Российский научный фонд

Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

Третья школа молодых учёных

1 – 4 октября 2019 г.

Красноярск, Россия

Сборник тезисов

УДК 544.47
ББК Л54 + Л292
Н 766

Н 766 **Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Третья школа молодых учёных [Электронный ресурс]** : сборник тезисов докладов, 1-4 октября 2019 г., Красноярск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2019.
<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2019/cat-proc-biomass-2019.pdf>
ISBN 978-5-906376-27-5

В надзаг.: *Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН»*

Российский научный фонд

Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Сборник тезисов включает тезисы пленарных лекций, устных и стендовых докладов.

Тематика школы-конференции охватывает различные аспекты глубокой переработки органического (нефтегазового, угольного, растительного) сырья включая:

- получение и подготовку сырья;
- исследование состава растительного сырья;
- разработку и исследование катализаторов;
- разработку и изучения новых каталитических процессов переработки сырья;
- применение физических воздействий для переработки сырья;
- использование физических методов для изучения катализаторов и процессов переработки сырья;
- разработка технологических основ процессов глубокой переработки органического сырья и др.

УДК 544.47
ББК Л54 + Л292



ISBN 978-5-906376-27-5

© Институт катализа СО РАН, 2019
© ФИЦ КНЦ СО РАН, 2019

Организаторы школы

- ФИЦ «Красноярский научный центр» Сибирского Отделения РАН
- Сибирский федеральный университет
- ФИЦ «Институт катализа СО РАН»
- Российский научный фонд
- АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ»
- Институт химии и химической технологии Сибирского Отделения РАН



Красноярский
научный центр СО РАН



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА



Российский
научный
фонд



ОМСКИЙ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ
ЗАВОД



Институт химии и
химической технологии
СО РАН

Научная программа

Научная программа школы включает в себя пленарные лекции ведущих учёных (40 минут), устные доклады молодых учёных (15 минут), а также стендовую сессию. Язык конференции - русский.

Научный руководитель школы

академик **Валентин Николаевич Пармон**
ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск

Научный комитет

Со-председатель: Чесноков Николай Васильевич

д.х.н., заместитель директора ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», директор Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Со-председатель: Гладышев Михаил Иванович

д.б.н., профессор, проректор Сибирского федерального университета, Красноярск

Варфоломеев Сергей Дмитриевич

член-корреспондент РАН, Московский государственный университет, Москва

Лихолобов Владимир Александрович

член-корреспондент РАН, ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск

Лавренов Александр Валентинович

д.х.н., директор Центра новых химических технологий Института катализа СО РАН, заместитель директора ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Омск

Кузнецов Борис Николаевич

д.х.н., профессор, заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Яковлев Вадим Анатольевич

д.х.н., заместитель директора ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск

Водянкина Ольга Владимировна

д.х.н., профессор, Томский государственный университет, Томск

Таран Оксана Павловна

д.х.н., профессор РАН, заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Организационный комитет

Председатель: Таран Оксана Павловна

д.х.н., профессор РАН, заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Громов Николай Владимирович

к.х.н., н.с. ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск

Зайцева Юлия Николаевна

к.х.н., учёный секретарь Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Тарабанько Николай Валерьевич

к.х.н., с.н.с. Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Маляр Юрий Николаевич

к.х.н., н.с. Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Казаченко Александр Сергеевич

к.х.н., н.с. Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Левданский Александр Владимирович

к.х.н., н.с. Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Дубинин Юрий Владимирович

к.х.н., н.с. ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-11

ПЛ-1

Перспективы развития лесной биоэкономики в Сибири

Ваганов Е.А., Пыжев А.И.

Сибирский федеральный университет, Красноярск
research@sfu-kras.ru

Развитие технологий переработки растительного сырья связано с потребностью в переходе к замкнутой (циркулярной) экономике, определяемой тенденциями истощения невозобновляемых ресурсов и стремительных климатических изменений [2, 3]. В соответствии с Государственной координационной программой развития биотехнологии в Российской Федерации до 2020 года «БИО-2020», стратегической целью развития биоэкономики в стране является достижение ее доли в ВВП России до 1 % в 2020 г. и 3 % — в 2030 г.

Тем временем, европейский рынок биоэкономики уже превышает 2 трлн евро и обеспечивает 22 млн рабочих мест (9 % всего объема рабочей силы в Евросоюзе) [1]. Таким образом, развитие данного производственного сектора представляется важным не только с точки зрения развития экономики, но и поддержания занятости населения в условиях стремительного сокращения рабочих мест в традиционных отраслях.

Лесное сырье станет ресурсной базой для развития лесной биоэкономики. Прежде всего, речь идет о производстве высокотехнологичной продукции деревообработки и лесохимии. Несмотря на определенные успехи ведущих стран мира в формировании стратегии развития лесной биоэкономики, в России в этом направлении пока сделано мало [4].

Критически важно не пропустить момент для интенсивного развития лесной биоэкономики в Сибири. Действующий сегодня истощительный характер использования ресурсной базы отрасли в регионе уже в скором времени приведет к тому, что продукция низких переделов (прежде всего, непосредственно круглый лес или незначительно переработанный пиломатериал), в больших объемах поставляемая на внешние рынки, станет недоступной, что создаст естественные экономические стимулы для интенсивного развития глубокой переработки древесного сырья.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-18-00145)

Литература:

- [1] Бобылев С.Н., Михайлова С.Ю., Кирюшин П.А. Биоэкономика: проблемы становления // Экономика. Налоги. Право. 2014. № 6. С. 20-25.
- [2] Порфирьев Б.Н. «Зеленый» фактор экономического роста в мире и в России // Проблемы прогнозирования. 2018. № 5 (170). С. 3-12.
- [3] Чугункова А.В., Пыжев А.И., Пыжева Ю.И. Влияние глобального изменения климата на экономику лесного и сельского хозяйства: риски и возможности // Актуальные проблемы экономики и права. 2018. Т. 12. № 3. С. 523-537. DOI: 10.21202/1993-047X.12.2018.3.523-537
- [4] Staffas L., Gustavsson M., McCormick K. Strategies and Policies for the Bioeconomy and Bio-Based Economy: An Analysis of Official National Approaches // Sustainability. 2013. No. 5. Pp. 2751-2769.

ПЛ-2

Новые методы каталитической переработки древесного лигнина в химические продукты

Кузнецов Б.Н.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
E-mail: bnk@icct.ru*

В настоящее время актуальной задачей является создание высокотехнологичных методов переработки возобновляемых ресурсов древесного лигнина с получением фенольных и ароматических углеводов.

В докладе представлены результаты изучения новых процессов каталитической деполимеризации в окислительной среде и в сверхкритических спиртах нативных и выделенных из хвойной и лиственной древесины органосольVENTных лигнинов, не содержащих серу и других отравляющих катализаторы примесей [1, 2].

Изучены закономерности процессов каталитической деполимеризации нативных лигнинов хвойной и лиственной древесины пероксидом водорода в среде уксусная кислота – вода. Установлено, что все они имеют близкие кинетические параметры, независимо от природы древесины и катализатора (первый порядок реакции и энергия активации 76-91 кДж/моль). Для различных пород древесины осуществлен подбор оптимальных параметров процесса окислительной делигнификации, позволяющих осуществить ее фракционирование на чистую целлюлозу и растворимый лигнин.

Изучено влияние твердых катализаторов различной природы на процессы деполимеризации нативных и органосольVENTных лигнинов в среде сверхкритического этанола и бутанола.

Применение кислотных катализаторов на основе ZrO_2 и высококремнеземных цеолитов приводит к значительному (в 1,5 раза) увеличению степени конверсии лигнина в среде сверхкритического этанола. При этом увеличивается в 1,8–2,0 раза выход легкокипящей фракции жидких продуктов.

В процессах конверсии органосольVENTных лигнинов в сверхкритическом бутаноле при 300 °С наблюдается возрастание (до 1,8 раза) выхода гексан-растворимых продуктов в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$. Эти катализаторы также увеличивают выход эфиров, содержание которых в жидких продуктах достигает 53 % вес. для $NiCuMo/SiO_2$.

Степень конверсии лигнинов и выход жидких продуктов возрастают в присутствии бифункциональных катализаторов Pt/ZrO_2 , Pd/ZrO_2 , Ru/C в присутствии водорода. Проведенные исследования показали, что нативные древесные лигнины легче подвергаются деполимеризации, чем выделенные лигнины, которые имеют более конденсированную структуру и меньшее содержание реакционноспособных связей.

Благодарности:

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 16-13-10326).

Литература:

- [1] Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kuznetsova S.A., Malyar Yu. N., Yakovlev V.A., Djakovitch L. // *Catalysis Today*. 2018. V. 309. P. 18-30.
- [2] Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Pestunov A.V., Vosmerikov A.V., Djakovitch L. // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. V. 132. P.237-244.

ПЛ-4

Переработка древесного сырья в малотоннажные химические продукты и биотоплива

Тарабанько В.Е.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»,
Академгородок, стр. 50/24, Красноярск, 660036, Россия
E-mail: veta@icct.ru*

Исследование процессов переработки возобновляемого растительного сырья в биотоплива – один из основных современных трендов в области химических технологий. Эта масштабная ($\sim 10^8$ тонн в год) и актуальная проблема затмевает более скромную ($\sim 10^4$ - 10^5 тонн в год) задачу переработки основных полимерных компонентов древесины (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз) в продукты тонкого органического синтеза. Однако такие продукты, как фурфурол, левулиновая кислота в настоящее время получают из растительных углеводов, а не из нефти или угля, и эта ситуация не изменится в перспективе. Цель настоящего доклада заключается в оценке современного состояния исследований в названных областях и перспектив развития процессов переработки растительного сырья (Схема 1).

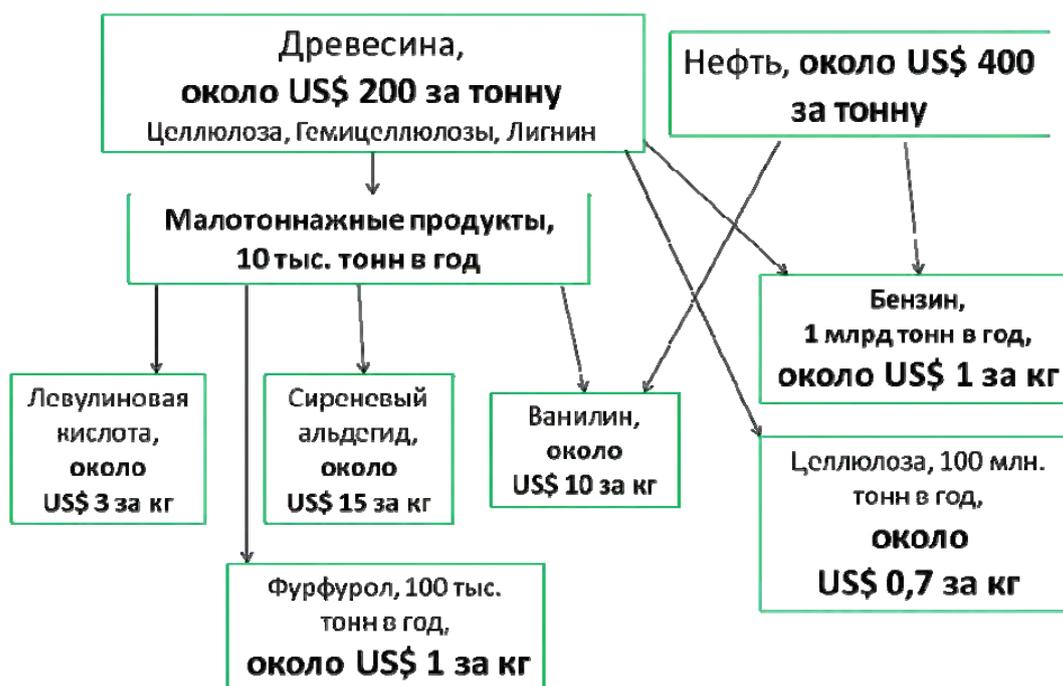


Схема 1. Продукты переработки древесины в биотоплива и малотоннажные продукты

Основная часть настоящей лекции посвящена исследованию и развитию новых эффективных методов прямой переработки древесины в перечисленные выше ванилин, сиреневый альдегид, левулиновую кислоту и фурфурол.

Литература:

[1] Tarabanko V.E., Tarabanko N.// Int. J. of Molecular Sciences. 2017. V. 18. P. 2421.

ПЛ-5

Реакции каталитического крекинга и переноса водорода при глубокой переработке углеводородного сырья

Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Липин П.В., Плехова К.С.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

potap@ihcp.ru

Каталитический крекинг является ключевым вторичным процессом, обеспечивающим высокую глубину переработки нефти, высокий выход высокооктанового компонента моторных топлив и легких олефинов. В качестве катализатора крекинга используются композиционные цеолитсодержащие катализаторы на основе модифицированных цеолитов Y и ZSM-5. Сырьем процесса могут выступать тяжелые фракции (вакуумный газойль, остатки), легкие углеводородные фракции (низкосортные бензиновые фракции), а также их смеси.

В процессе каталитического превращения углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах протекает две основные группы реакций: 1) крекинга и 2) межмолекулярного переноса водорода. Реакции I типа обеспечивают глубину превращения углеводородов, высокий выход продуктов с меньшей молекулярной массой (C₁-C₄-углеводороды, углеводороды бензинового ряда). Реакции II типа определяют состав получаемых продуктов. Большой вклад реакций данного типа приводит к увеличению выхода ароматических соединений (в бензиновой и дизельной продуктовой фракциях) и насыщенных соединений (в газообразных продуктах, преимущественно изобутана). Варьирование соотношения компонентов катализатора или условий модифицирования его компонентов позволяет в очень широких пределах изменять соотношение реакций I и II типа и как следствие состав получаемых продуктов.

При переработке классического сырья каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля использование разработанных в ЦНХТ ИК СО РАН каталитических систем на основе цеолита HP3ЭУ позволяет получать до 58 мас.% бензина и 10-12 мас.% C₃,C₄-олефинов. Совместная переработка вакуумных газойлей и бензиновых фракций требует применения биеолитных катализаторов, содержащих цеолит ZSM-5. Изменение соотношения компонентов в катализаторе крекинга и применение новых модификаций цеолита Y с пониженным содержанием оксидов P3Э и цеолита ZSM-5, модифицированного соединениями фосфора позволяет сместить состав продуктовой корзины в сторону образования легких олефинов за счёт увеличения соотношения реакций крекинга и межмолекулярного переноса водорода. По данным пилотных испытаний применение биеолитной каталитической системы позволяет получать до 24 мас.% олефинов (этилена, пропилена и бутиленов) при переработке негидроочищенного вакуумного газойля и до 39 мас.% олефинов при переработке низкосортных бензиновых фракций.

Благодарности:

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V. 46, проект № V.46.2.4 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

ПЛ-6

Перспективы функционализации метана на Cu-содержащих цеолитах: Влияние структуры Cu-центров на каталитические характеристики в водной и газовой средах

Яшник С.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail: yashnik@catalysis.ru

Cu(Fe)-содержащие цеолиты являются объектами современных фундаментальных и прикладных исследований, связанных с биомиметической функционализацией легких углеводородов. Природные метанмонооксигеназы содержат каталитически активные группы на основе би/триядерных оксокомплексов катиона Cu(II) и Fe(III) [1]. Для биомиметических исследований используют преимущественно медь-замещенные цеолиты (ZSM-5, MOR, SSZ-13 и др.) [2-4], но в них медь стабилизирована в виде изолированных ионов Cu(II). Очевидно, что электронное состояние Cu(II) определяет каталитические и окислительно-восстановительные свойства Cu-цеолитной системы в целом. Среди возможных состояний Cu(II), изолированные ионы являются наиболее устойчивыми к восстановлению, а Cu-структуры с внекаркасным кислородом содержат реакционноспособный кислород [5] и способны к активации молекулярного O₂, и следовательно именно они представляют интерес для окисления метана в оксигенаты.

Cu-цеолиты катализируют окисление CH₄ молекулярным кислородом, N₂O и H₂O₂, до метанола и муравьиной кислоты (формиата) в качестве основных оксигенатов и CO/CO₂ как продуктов глубокого окисления. Активность и селективность процессов контролируется структурой Cu-центров, а для H₂O₂ еще и pH реакционной среды.

Экспериментальные результаты по окислению CH₄ пероксидом водорода при pH 4-10 позволяют предположить, что в кислых средах реакция протекает по радикальному механизму с образованием HCOOH/CO₂, а в щелочной среде – через образование пероксокомплексов меди: терминальных Cu-OOH (ППЗ L-M 36000 см⁻¹) из изолированных ионов Cu²⁺; и биядерных Cu-OOH-Cu (ППЗ L-M 20700 см⁻¹) и Cu-OO-Cu (ППЗ L-M 26700 см⁻¹) из Cu-структур с внекаркасным кислородом и [Cu(NH₃)₄]²⁺. В щелочной среде окисление идет до формальдегида, промежуточный продукт CH₃OOH.

Для окисления метана кислородом, требуется предварительная активация Cu-ZSM-5. Из данных физико-химических и кинетических методов предполагается, что помимо би/триядерных Cu-структур с внекаркасным кислородом [3,4], изолированные ионы Cu(II) участвуют в активации связи C-H метана, при этом только некоторые из них присоединяют реакционный кислород при активации и дают Cu(II)O⁻ [6]. Метокси-группы, хемосорбированные на Cu(I) и -Si(OH)Al- цеолита, удаляют с Cu-ZSM-5 водой.

Благодарности: работы проводятся при финансовой поддержке РФФ (проекта № 17-73-30032).

Литература:

- [1] Chan S.I., Yu S.S.F. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 969.
- [2] Hammond C., Jenkins R.L., Dimitratos N., et.al. // Chem. – A Eur. J. 2012. V. 18. P. 15735.
- [3] Kulkarni A.R., Zhao Z., Siahrostami S., Norskov J.K., Studt F. // Catal. Sci. Technol. 2018. V.8. P. 114.
- [4] Sushkevich V.L., Palagin D., Ranocchiari M., Bokhoven J.A. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 4447.
- [5] Yashnik S., Ismagilov Z. // Appl. Catal. B. 2015 V. 170-171. P. 241.
- [6] A.A. Gabrienko, S.A. Yashnik, A.A. Kolganov, et.al. // ACS Catalysis, 2019, submitted.

ПЛ-7

Разработка катализаторов селективного гидрирования фурфурола

Яковлев В.А., Селищева С.А., Шилов И.Н., Смирнов А.А.

*Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5,
e-mail: yakovlev@catalysis.ru
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1*

В настоящее время проявляется значительный интерес к производству ценных химических веществ и высокооктановых добавок из непищевого растительного сырья, например, фурфурола – продукта кислотного гидролиза гемицеллюлозы. Селективное гидрирование фурфурола в присутствии катализаторов позволяет получать фурфуриловый спирт (ФС), который имеет широкое применение в промышленности; а также 2-метилфуран (2-МФ), который может использоваться в качестве высокооктановой добавки для автомобильных топлив.

В работе были исследованы Ni-, Cu-, Mo-содержащие катализаторы в реакции гидрирования фурфурола. Показано, что Ni в восстановленном состоянии способствует гидрированию ароматического кольца фурфурола с образованием тетрагидрофурфурилового спирта, тогда как увеличение содержания меди (Cu^0) и молибдена (Mo^0 , Mo^{+x}) в Ni-содержащем катализаторе повышает селективность образования ФС и 2-МФ.

С целью повышения селективности образования ФС была приготовлена серия Cu-содержащих катализаторов, а для повышения селективности образования 2-МФ – серия Ni-Mo карбидных катализаторов. Для получения ФС был установлен оптимальный состав катализатора – $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$, высокая активность которого объясняется наличием высокодисперсных частиц меди (2-5 нм) на поверхности смешанной шпинели со структурой Fe_3O_4 . В качестве наиболее активных катализаторов для получения 2-МФ были выявлены Ni-содержащие карбиды Mo, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и сибунит. В ходе испытаний в реакторе проточного типа был получен выход ФС 95 мол.% без потери активности в течение 30 часов с использованием $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{66}\text{Al}_{14}$ катализатора, а также 85 мол.% выход 2-МФ в присутствии нанесенных карбидных катализаторов NiMoC/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и NiMoC/сибунит. Указанные процессы проводились без участия растворителя.

ПЛ-8

Реформы подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации и их последствия

Кравцова Л.А.

Институт нефти и газа Сибирского федерального университета
lakravtsova@sfu-kras.ru

История аспирантуры в России связана с появлением Академии наук и первых университетов. Прикрепление для обучения к профессору было началом подготовки будущих ученых. В дальнейшем развитии аспирантуры можно выделить несколько этапов. Основными вопросами производимых реформ были изменение соотношений учебной нагрузки и самостоятельной работы аспиранта над диссертацией, а также обязательность защиты кандидатской диссертации.

С 2013 года (закон «Об образовании в Российской Федерации») обучение в аспирантуре строится с учетом основных положений Болонского процесса, предусматривающих переход на трехуровневую систему высшего образования. Научная общественность обеспокоена негативными последствиями такого рода решений, особо отмечая такие как: не была выявлена специфика аспирантуры, как уровня образования, основанного на научной работе, результатом которой должна стать защита диссертации на соискание ученой степени кандидата наук; нормативные документы, регулирующие аспирантуру, содержательно схожи с документами, регулирующими бакалавриат и магистратуру, что автоматически перенесло акценты с исследовательской на обучающую компоненту программ (обучение в ущерб науке); не было принято во внимание, что аспирантура существует в научных институтах, что делает необходимым учет специфики типов организаций; резко увеличилась бюрократическая нагрузка на научные и образовательные организации, что особенно тяжело сказалось на институтах РАН (в некоторых аспирантура была ликвидирована). Общий вывод: существующая ситуация ведет к деградации системы аспирантуры и системы ученых степеней в России, больше всего ударяя по ведущим научным организациям России.

Предложения: должна быть создана принципиально новая «научная аспирантура», такая реформа требует длительной и тщательной подготовки, и даже в этом случае может оказаться болезненной. Основные проблемы: необходимо искать источник финансирования; отсутствие отсрочки от армии (необходимо вносить изменения в Закон о воинской обязанности); необходимо проработать вопросы признания российских дипломов в мире; могут пострадать программы академического обмена и программы двойных дипломов.

Решения: научная аспирантура может функционировать в рамках образовательной системы, но только при учете особенностей этого уровня образования, а также при учете специфики реализации программ аспирантуры образовательными и научными организациями. Для этого необходимо существенно расширить возможности научных и образовательных организаций самостоятельно устанавливать перечень, формы и объем теоретических и практических занятий в аспирантуре, для чего внести изменения в Федеральные государственные образовательные стандарты (ФГОС).

Литература:

Сергачева Е.В. Историко-теоретические предпосылки и этапы развития аспирантуры в техническом вузе// Современные проблемы науки и образования. – 2016. – № 6.

ПЛ-9

Бифункциональные катализаторы для процессов переработки растительных полисахаридов в ценные химические продукты

Таран О.П.^{1,2,3}

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

3 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

taran.op@icct.krasn.ru

Наиболее распространенным и перспективным с точки зрения промышленной переработки углерод-содержащим сырьем растительного происхождения является лигноцеллюлозная биомасса, к которой относятся: отходы древесины, твердые отходы сельскохозяйственного производства (початки кукурузы, шелуха подсолнечника, рисовая шелуха и т.п.), а также перспективные для производства биотоплива высокопродуктивные травянисты культуры (мискантус, просо, топинамбур и др.). Основные компоненты лигноцеллюлозы: целлюлоза (40-50 %), гемицеллюлозы (16-33 %) и лигнин (15-30 %), являются биологическими полимерами. Вследствие этого традиционные подходы, основанные использования монофункциональных твердых катализаторов, являются малопродуктивными для их переработки. Применение бифункциональных твердых катализаторов обеспечивает эффективное превращение таких субстратов в продукты, так как позволяет интегрировать последовательные каталитические стадии и предотвратить образование побочных продуктов, а также исключить из технологического процесса стадии разделения.

Каталитическое восстановительное фракционирование древесины в водно-спиртовых растворах в присутствии твердых катализаторов Ru/C на основе окисленного углеродного носителя Сибунит позволяет получать ароматические мономеры из лигнина и твердый остаток, состоящий из целлюлозы и гемицеллюлоз [1].

Полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы) полученные после выделения лигнина могут перерабатываться в целый ряд востребованных продуктов. Катализаторы, представляющие собой наночастицы Ru закрепленные на цезиевых солях гетерополикислот и карбиды вольфрама, могут использоваться для получения многоатомных спиртов (сорбитола, маннитола, этилен и пропиленгликоля) в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы [2]. Применение Mo-V-P гетерополикислот, содержащих кислотные и окислительные центры позволяет получать из целлюлозы (гемицеллюлоз) муравьиную кислоту с высокими выходами до 66 % [3]. Разработаны катализаторы на основе углеродного материала Сибунит (окисленного и/или сульфированного), а также NbOx/ZrO₂ для гидролиза и дегидратации целлюлозы с глюкозу и 5-ГМФ [4,5].

Благодарности: работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (15-53-16013, 17-53-16027).

Литература:

- [1] Казаченко А.С., Барышников С.В., Чудина А.И., Маляр Ю.Н., Сычев В.В., Таран О.П., Дьякович Л., Кузнецов Б.Н. // Химия раст. сырья. 2019, №2. С. 15-26.
- [2] Громов Н.В., Жданок А.А., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Полубояров В.А., Таран О.П., Пармон В.Н., Тимофеева М.Н. // Ж. СФУ. Химия. 2019. Т. 12, № 2. 268-281.
- [3] Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V., et. al. // Catal. Today. 2016. V. 278. P. 74-81.
- [4] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Taran O. P., et. al. // Topics in Catalysis. 2018. Т. 61. С. 1912-1927.
- [5] Gromov N. V., Taran O. P., Semeykina V. S., et. al. //Catalysis Letters. 2017. V. 147. P. 1485-1495.

Химическая и биотехнологическая переработка недревесного сырья

Будаева В.В., Кащева Е.И., Скиба Е.А., Гисматулина Ю.А.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск
budaeva@ipcet.ru

Актуальность разработки и совершенствования технологий переработки низкостоимостного недревесного сырья в востребованные промышленностью продукты обусловлена необходимостью перехода к устойчивому развитию мировой экономики [1-3]. Использование новых реактивов и биокатализаторов, а также сложного оборудования не способствуют обоснованию экономической целесообразности разрабатываемых процессов и готовности к промышленной реализации. Обязательными условиями востребованности предлагаемых технологий должны быть интеграция химических и биотехнологических стадий переработки и возможность получения целого ряда продуктов из одного и того же вида сырья. Разработка интегрированных схем превращения возобновляемого сырья в серию продуктов является традиционной и объединяет мировое сообщество, открывая перспективы и гарантируя сотрудничество на разных уровнях взаимодействия.

В докладе представлены процессы переработки отечественного недревесного сырья (отходов сельскохозяйственной переработки и биомассы древесной травы *Miscanthus sacchariflorus*) в целлюлозу, простые и сложные эфиры целлюлозы, глюкозу, биоэтанол в качестве топлива и прекурсора более ценных веществ. Использование данных лигноцеллюлозных источников обусловлено близким химическим составом, наличием целлюлозы в диапазоне 36-45 % и низкой стоимостью. Морфологическое различие данных источников позволяет достичь удовлетворительных выходов целевых продуктов. В процессе проведенных исследований были преодолены сложности в совмещении химических и биотехнологических стадий, произведен выбор именно многофункциональных продуктов переработки, обеспечивая универсальность технологии. Технические решения запатентованы (16 патентов за 2010-2019 гг.). При апробировании в опытно-промышленных условиях процессов переработки шелухи овса, соломы льна-межеумка и биомассы мискантуса были получены опытные партии продуктов, затем поставлены как в профильные научные центры для дальнейших исследований, так и на действующие производства. В отдельных случаях уже получены акты испытания с положительными заключениями. Некоторые фундаментальные результаты предлагаемой технологии опубликованы [4, 5].

Благодарности: Исследование выполнено по проекту в рамках Государственной программы с регистрационным номером темы АААА-А17-117011910006-5.

Литература:

- [1] Bhowmick G.D., Sarmah A.K., Sen R. // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 247. P. 1144-1154.
- [2] Guo H., Chang Y., Lee D.-J. // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 252. P. 198-215.
- [3] De Corato U., De Bari I., Viola E., Pugliese M. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol.88. P. 326-346.
- [4] Skiba E.A., Baibakova O.V., Budaeva V.V., Pavlov I.N., Vasilishin M.S., Makarova E.I., Sakovich G.V., Ovchinnikova E.V., Banzaraktsaeva S.P., Vernikovskaya N.V., Chumachenko V.A. // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 329. P. 178-186.
- [5] Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V. // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 109. P. 227-232.

Функционализированный технический углерод в синтезе наноматериалов

Лихолобов В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия, likholobov47@mail.ru*

Хотя углеродные наноструктуры – фуллерены, нанотрубки, нанолуковицы, нанокапсулы и т.п. в последнее время привлекают к себе всё большее внимание как «строительные блоки» в синтезе композиционных материалов различного назначения, роль технического углерода в этой области материаловедения не теряет своей важности. В современном представлении технический углерод является углеродным наноматериалом, построенным из углеродных наноразмерных глобул диаметром от 10 до 100 нм, образованных из углеродных кластеров графитоподобной структуры, при этом углеродные наноглобулы могут срастаться в гроздь (агрегаты), содержащие до нескольких сотен таких глобул. Свойства этого материала зависят от размера наноглобул, формы агрегатов (нитевидные, разветвленные), числа глобул вокруг определенной глобулы (т.н. координационного числа) и от ряда других параметров (например, субструктурных характеристик первичных наноглобул, концентрации на поверхности кислородсодержащих функциональных групп и др.). Определяющими в формировании этих свойств являются условия синтеза технического углерода из углеводородов путём их окислительного пиролиза – высокие, порядка 1300-1700 °С, температуры и малые, порядка нескольких миллисекунд, времена контакта, не позволяющие варьировать в широких пределах потребительские свойства образующихся углеродных материалов. Поэтому, для расширения областей применения технического углерода в синтезе функциональных материалов необходимо разрабатывать методы т.н. «постреакторной» обработки (функционализации) частиц технического углерода путём их I) поверхностного или объёмного низкотемпературного модифицирования или II) воздействия на них мощных источников энергии.

В докладе рассмотрены результаты исследований по функционализации технического углерода разных марок с целью создания современных материалов для различных областей применения. Рассмотрены: а) углеродные пигменты – класс специальных марок наноглобулярного углерода, обладающие свойством окрашивания поверхности в составе водных или масляных суспензий, или объёма – путём компаундирования; б) углеродные аэрогели – новый класс низкоплотных углеродных материалов, обладающих очень высокой пористостью, вследствие чего они перспективны для создания абсорбентов (например, для ликвидации разливов нефти), теплоизоляторов, шумопоглощающих материалов и др., в) углеродные медицинские сорбенты с «настроенными» биоспецифическими свойствами для борьбы с патогенными микроорганизмами с развитой устойчивостью к антибиотикам и антимикотинам (т.е. борьбы с антибиотикорезистентными штаммами), г) углеродные материалы, сочетающие в себе одновременно и высокую удельную поверхность, и высокую электропроводность, для электродов автономных электрохимических систем получения и хранения энергии (батареи, аккумуляторы, суперконденсаторы, топливные элементы и др.), д) материалы, построенные из углеродных оболочечных наноклапсул с внутренними полостями, образующихся при воздействии на исходные глобулярные частицы технического углерода импульсного или непрерывного пучка электронов различной энергии вплоть до релятивистских (для электрокаталитических и сенсорных систем и др.).



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1 ÷ УД-24

УД-1

Гидролиз-окисление крахмала в муравьиную кислоту в присутствии твердых катализаторов на основе солей гетерополикислот

**Громов Н.В.^{1,2*}, Медведева Т.Б.¹, Родикова Ю.А.¹, Жижина Е.Г.¹,
Таран О.П.^{1,3}, Пармон В.Н.¹**

1 – ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

3 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ, Красноярск

*[*gromov@catalysis.ru](mailto:gromov@catalysis.ru)*

Постепенное истощение источников ископаемых углеводородов делает неизбежным поиск альтернативных возобновляемых источников сырья для промышленности и энергетики. Растительная биомасса, в том числе крахмал, представляется одним из наиболее перспективных источников такого сырья для получения ценных химических соединений, среди которых можно выделить муравьиную кислоту (МК). МК используется в фармацевтической, кожевенной промышленности, для консервирования пищевых продуктов и кормов, применяется для производства растворителей, ароматизаторов и волокон. МК можно использовать в качестве восстановителя или источника водорода при получении топлив из растительного сырья. Таким образом, разработка одностадийного способа получения («one-pot») МК из полисахаридов путем гидролиза-окисления представляется весьма перспективным направлением исследований [1].

Целью данной работы явилась разработка бифункциональных твердых катализаторов на основе солей гетерополикислот (ГПК) Mo-V-P, W-V-Si и W-V-P для переработки крахмала путем гидролиза-окисления в гидротермальных условиях.

Были приготовлены твердые катализаторы на основе тетрааминбутилатов) и цезиевых солей Mo-VP, WV-P и WV-Si ГПК ((Bu₄N)ГПК, CsГПК) состава [(C₄H₈)₄N]_{3,6}H_{0,6}PMo₁₁VO₄₀, [(C₄H₈)₄N]_{3,6}H_{0,6}SiW₁₁VO₄₀, Cs_{3,6}H_{0,6}PW₁₁VO₄₀, Cs_{4,6}H_{0,6}SiW₁₁VO₄₀, Cs_{3,6}H_{0,6}PMo₁₁VO₄₀. Катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (адсорбция N₂, ИК-спектроскопия, pH).

Каталитические системы CsГПК и (Bu₄N)ГПК были испытаны в автоклаве высокого давления при интенсивном перемешивании (1000 об/мин) в диапазоне температур 140-170 °С и давлении искусственного воздуха 20 атм. Исследование стабильности катализаторов показало, что наиболее стабильны Cs_{3,6}H_{0,6}PMo₁₁VO₄₀ и все (Bu₄N)ГПК. Исследование реакционных растворов методом ВЭЖХ показал, что основным продуктом гидролиза-окисления крахмала является МК, побочным – уксусная кислота (5-11 %). Результаты анализа общего органического углерода (ООУ) показали, что других растворимых продуктов не образуется. Для катализаторов CsГПК и (Bu₄N)ГПК определена оптимальная температура реакции, равная 150 °С. Установлено, что твердые катализаторы на основе солей ГПК Mo-V-P являются наиболее активными каталитическими системами благодаря наибольшему содержанию кислотных групп на поверхности. В присутствии наиболее перспективного катализатора состава Cs_{3,6}H_{0,6}PMo₁₁VO₄₀ МК может быть получена с выходом до 51 % при 150 °С.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (пр. 17-73-30032).

Литература:

[1] Gromov N.V., Taran O.P., Devidovich I.V., et. al Catalysis Today.2016. V.278. P. 74-81.

УД-2

О роли двойного электрического слоя во взаимодействии целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами в процессе гидролиза

Тарабанько Н.В.¹, Тарабанько В.Е.¹, Кухтецкий С.В.¹, Таран О.П.^{1,2}

1 – ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

tarabanko.nv@icct.krasn.ru

Целлюлоза является обширным непищевым источником углеводного сырья для переработки в биотоплива, полимеры и продукты тонкого синтеза. Известные способы ее гидролиза обладают теми или иными недостатками [1]. Большой интерес исследователей на протяжении последних десяти лет привлекают к себе твердые нерастворимые кислотные катализаторы гидролиза целлюлозы (например, окисленные и сульфированные угли, ионообменные смолы, цеолиты). Простота их отделения от продуктов гидролиза с повторным использованием очевидна.

Весьма интересен вопрос о природе химического взаимодействия твердого катализатора с твердой целлюлозой, но систематических исследований на эту тему не проводилось. Мы рассматриваем такое явление, как диссоциация твердой кислоты с образованием двойного электрического слоя (ДЭС). Благодаря диффузному слою протонов, действие катализатора уже не будет ограничиваться только его поверхностью. Кроме того, протонирование целлюлозы сообщает ей положительный заряд, который будет притягиваться к полианиону катализатора, а это должно обеспечить постоянный контакт двух твердых реагентов. Целью представляемой работы является теоретический анализ возможности участия ДЭС во взаимодействии твердой целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами гидролиза.

Использованная в расчетах модель подробно описана в нашей статье [1]. В случае сильноокислых твердых катализаторов (напр., сульфированные угли) для нанометрового диапазона межплоскостных расстояний модель предсказывает концентрацию протонов C_{H^+} 0,1-1 моль/л (промышленный гидролиз целлюлозы серной кислотой соответствует C_{H^+} порядка 0,1 моль/л). Предсказываемая энергия электростатического притяжения целлюлозы к сильноокислым катализаторам существенно выше энергии теплового движения, т.е. достаточна для обеспечения постоянного контакта между реагирующими твердыми телами (целлюлоза постоянно погружена в концентрированный слой протонов). То есть, гипотезы о ДЭС достаточно для объяснения гидролиза целлюлозы на сильноокислых катализаторах.

В случае слабоокислых катализаторов (окисленные угли) модель предсказывает отсутствие существенного притяжения к целлюлозе. Оба предсказания (притяжение к сильноокислым катализаторам и отсутствие притяжения к слабоокислым) подтверждаются описанными в литературе экспериментальными данными. Окисленные угли не гидролизуют твердую целлюлозу при слабом перемешивании, хотя в этих же условиях сульфированные угли высокоактивны. То есть, при отсутствии электростатического притяжения контакт реагирующих частиц может быть достигнут только за счет частых соударений при перемешивании; а при наличии такого притяжения сильное перемешивание оказывается ненужным.

Литература:

[1] Tarabanko N., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P.// ChemPhysChem. 2019. Т. 20. С. 706

УД-3

Исследование механизма пероксидного окисления метана на Cu-содержащих цеолитах типа ZSM-5 при варьировании кислотности реакционной среды

Болтенков В.В.¹, Таран О.П.^{1,2}, Яшник С.А.¹, Бабушкин Д.Э.¹, Пармон В.Н.¹

1 – ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ, Красноярск

vadim_boltenkov@catalysis.ru

В настоящее время особенное внимание исследователей всего мира направлено на разработку экологически чистых технологий для эффективного использования углеводородного сырья [1]. Метан – самый распространенный углеводород на нашей планете, получаемый как из ископаемого, так и их возобновляемого сырья [2]. Основной проблемой функционализации метана является высокая инертность его молекулы [3]. В связи с этим разработка новых эффективных процессов прямого селективного окисления метана в настоящее время является актуальной проблемой. В данной работе проведено исследование механизмов пероксидного окисления метана на Cu-содержащих цеолитах типа ZSM-5 в зависимости от pH реакционной среды.

В качестве катализаторов были использованы цеолиты структуры ZSM-5 и модулем (отношением Si/Al) равным 30. Активный компонент (Cu), с содержанием 1% наносилась на цеолиты, как в виде изолированных ионов, так и аммиачных комплексов. Катализаторы изучены физико-химическими методами (ПЭМ, РФА, адсорбция N₂, ЭСДО, ЭПР, ТПД NH₃).

В ходе работы получены экспериментальные данные о кинетике превращения субстрата и интермедиатов реакции пероксидного окисления метана на Cu-содержащих цеолитах типа ZSM-5 в кислой (pH = 3) и щелочной (pH = 10) среде. Обнаружено, что основными интермедиатами реакции пероксидного окисления метана являются метилгидропероксид и метиленгликоль. Установлено, что основным первичным продуктом окисления метана является метилгидропероксид, селективность по которому достигает максимума в начале реакции, затем снижается для всех катализаторов. Далее происходит разветвление маршрутов. Метилгидропероксид превращается либо в метанол, либо в гидратированный формальдегид (метиленгликоль), который окисляется до муравьиной кислоты. Введение в состав катализатора меди в виде аммиачных комплексов и/или подщелачивание реакционной среды приводит к образованию устойчивых пероксокомплексов меди, которые замедляют второй маршрут превращения метилгидропероксида в метиленгликоль и способствуют его накоплению.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-73-30032.

Литература:

[1] Olivos Suarez A.I., Szecsenyi A., Hensen E.J.M., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J.// ACS Catal. 2016. V. 6. N. 5. P. 2965-2981.

[2] Thauer R.K.// Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49, N. 38. P. 6712-6713.

[3] Blanksby S. J., Ellison G. B.// Acc. Chem. Res. 2003. V. 36, N. 4. P. 255-263.

УД-4

Окислительная аэробная деполимеризация крафт лигнина, этанолигнина пихты и осины в щелочной среде

Казаченко А.С.¹, Cabral C.², Fongarland P.², Кузнецов Б.Н.^{1,3}, Djakovitch L.²

1 – ФИЦ КНЦ СО РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

2 – IRCELYON, Villeurbanne, France

3 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

Leo_lion_leo@mail.ru

В последние годы переработка лигнина стала привлекать всё большее внимание благодаря ее потенциалу для производства химических соединений, топлива и биологически-активных веществ [1,2]. Разработка эффективных способов получения ароматических соединений из лигнинов остается важной задачей. В данной работе изучена окислительная деполимеризация крафт и органосольвентного лигнина с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя.

Анализ с помощью метода ГХ (рис. 1) показал, что максимальные выходы ароматических соединений были достигнуты через 15 минут проведения эксперимента, и составили 2,2 % мас., 4,5 % мас. и 5,0 % мас. для крафт лигнина, этанолигнина пихты и осины, соответственно. Через 15 мин выходы уменьшались из-за дальнейшего окисления ароматических продуктов.

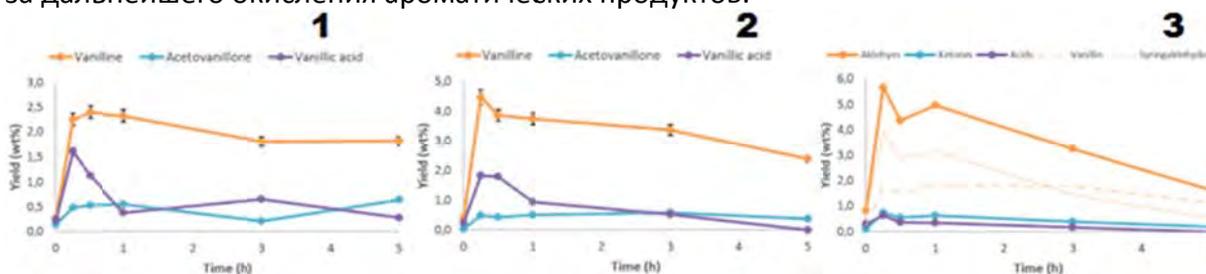


Рис. 1. Динамика изменения выходов ароматических соединений в процессе окислительной деполимеризации Крафт лигнина (1) этанолигнина пихты (2) и осины (3) при условиях эксперимента: температура 150 °С, давление воздуха 20 атм, концентрация лигнина в растворе 5 g/L, концентрация NaOH 10 g/L, скорость перемешивания 1500 rpm.

Спектроскопию ЯМР ³¹P использовали для количественного определения оставшихся ОН-групп в осадке после фосфорирования в зависимости от времени реакции для крафт лигнина, этанолигнина пихты и осины (рис. 2).

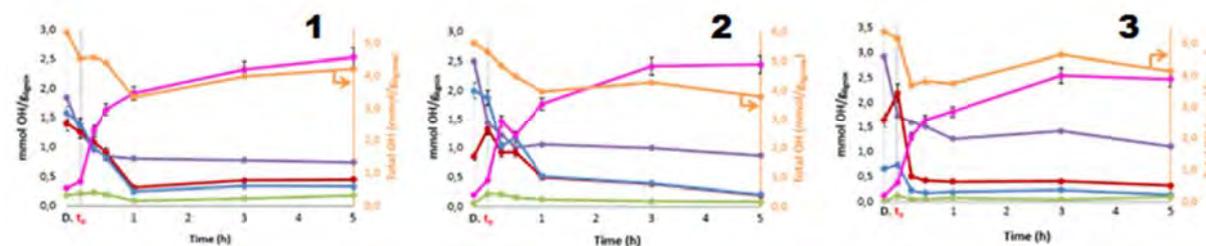


Рис. 2. ³¹P ЯМР-спектры образцов Крафт лигнина (1) этанолигнина пихты (2) и осины (3) при условиях эксперимента: температура 150 °С, давление воздуха 20 атм, концентрация лигнина в растворе 5 g/L, концентрация NaOH 10 g/L, скорость перемешивания 1500 rpm. Легенда: ОН_{алифат}, ОН_{сирингил+конденсиров}, ОН_{гваяцил}, ОН_{p-гидроксифенил}, ОН_{карбон.кислот}, ОН_{суммарн}.

Как следует из рис. 2, увеличение продолжительности реакции аэробного окисления приводит к снижению содержания ОН-групп на 0,5 ед. для крафт лигнина, на 1,1 ед. для этанолигнина пихты и на 1,2 ед. этанолигнина осины.

Литература:

[1] Kuznetsov, B.N.; Chesnokov, N.V.; Sudakova, I.G.; Garyntseva, N.V.; Kuznetsova, S.A.; Malyar, Y.N.; Yakovlev, V.A.; Djakovitch, L. *Catal. Today* **2018**, 309, 18-30.

[2] Kuznetsov, B.N.; Sharypov, V.I.; Beregovtsova, N.G.; Baryshnikov, S.V.; Pestunov, A.V.; Vosmerikov, A.V.; Djakovitch, L. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2018**, 132, 237-244.

УД-5

Гидрогенолиз лигнина в среде сверхкритического этанола. Влияние природы лигнина, каталитически активного металла и восстановителя

Чикунов А.С.¹, Шашков М.В.¹, Мищенко Т.И.¹, Таран О.П.^{2,3}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

3 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

chikunov@catalysis.ru

Последние годы огромный интерес исследователей вызывает разработка процессов валоризации природного лигнина как компонента биомассы, путем его деполимеризации до мономерных продуктов [1]. Однако существует целый ряд проблем, которые необходимо решить прежде чем переработка лигнина станет экономически рентабельной [2]. Проведено исследование каталитического процесса гидрогенолиза лигнинов, полученных органосольвентным (из древесины березы белой – *Betula alba* и кукурузных кочерыжек) и гидролизным (из древесины сосны обыкновенной – *Pinus sylvestris*) методами, в среде сверхкритического этанола в мягких условиях – 260 °С, 4-8 МПа. В качестве катализаторов использовались бифункциональные закрепленные на модифицированном окислением углеродном материале Сибунит наноразмерные частицы металлического Ru и Ni [3]. Применение металлсодержащего катализатора в процессе деполимеризации лигнина позволило снизить коксообразование, увеличить количество ароматических мономеров и общий выход жидких продуктов до 81 % (36 % мономеры) в случае катализатора 3 % Ru/Сибунит. Анализ продуктов реакции методом ГХ-МС указывает, что использование Ni-содержащих катализаторов ведет к образованию продуктов крекинга C-C-связей алкильных фрагментов лигнина. Увеличение содержания Ni с 1 до 3 мас. % приводит к уменьшению количества продуктов крекинга алифатического заместителя и увеличению выхода продуктов гидрогенолиза (общий выход жидких продуктов составил 72 %, содержание мономеров 25 %). Использование Ru-содержащих катализаторов приводит к протеканию процессов дезоксигенации продуктов. Увеличение содержания Ru с 1 до 3 масс. % интенсифицирует процессы гидрирования. Мы обнаружили существенное влияние донора водорода на маршрут реакции гидрогенолиза в присутствии катализатора 1 % Ru/Сибунит. В ряду доноров водорода H₂ > i-PrOH > HCOOH растет количество жидких продуктов реакции до 89 % (39 % мономеры) и уменьшается образование кокса (до 4 %). Происхождение лигнина (природа и метод выделения) существенно повлияло на процесс деполимеризации. Хорошо растворимые этанол-лигнины обеспечивали высокий выход жидких продуктов (70-90%), однако выход мономерных продуктов оказался не велик 15 %. Для гидролитического лигнина древесины сосны характерно образование большого количества кокса, жидких продуктов – 52 % (36,5 % мономеры)

Благодарности:

Финансовая поддержка проекта Российского Научного Фонда (грант 17-73-30032).

Литература:

[1] Galkin M.V., Samec J.S.M. // *ChemSusChem*. **2016**, 9, 1–16.

[2] Lancefield C.S., Panovic I., Deuss P.J., Barta K., Westwood N.J // *Green Chem*. **2017**, 19, 202-214.

[4] Чикунов А.С., Шашков М.В., Пестунов А.В., Казаченко А.С., Мищенко Т.И., Таран О.П.// Журнал Сибирского федерального университета. **2018**, 11, 131-150.

УД-6

Изучение этаноллигнинов пихты и осины методом 2D ЯМР

Левданский А.В.¹, Кондрасенко А.А.¹

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
E-mail: alexander.l@mail.ru

В последние годы вырос интерес к исследованию лигнинов, выделенных из биомассы органическими растворителями (т.е. органосольвентных лигнинов). Органосольвентные методы делигнификации обеспечивают утилизацию всех основных компонентов биомассы, исключают использование токсичных серу- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов, наносящих ущерб окружающей среде [1]. В настоящей работе строение этаноллигнинов, выделенных из древесины пихты и осины изучено методом 2D HSQC ЯМР спектроскопии. Установлено, что этаноллигнины пихты и осины относятся к лигнинам G и GS типов, соответственно (рис. 1). Анализ HSQC ЯМР спектров выявил наличие β -O-4', β - β' , β -5' связей в этаноллигнинах. Обнаружено, что β -O-4' связи в этаноллигнинах пихты и осины частично ацилированы этоксильными группами в α -позиции.

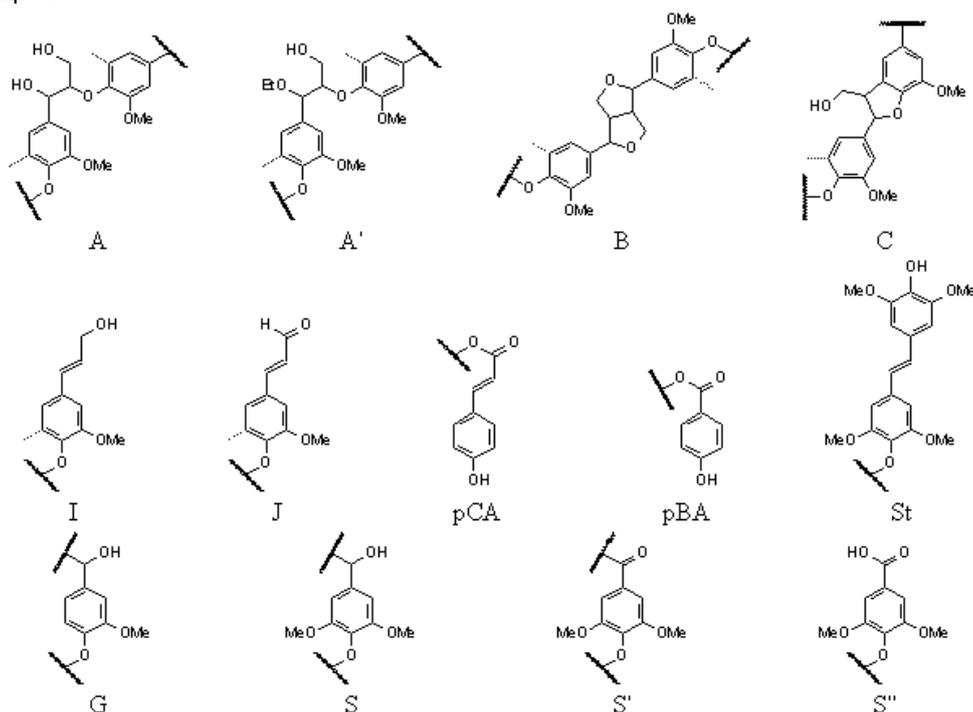


Рисунок 1. Основные структурные единицы и фрагменты лигнинов: А – β -арильные эфиры, А' – α -этоксильрованные ($C_{\alpha}OEt$) β -арильные эфиры, В – пинорезинолы, С – фенилкумараны, I – концевые группы циннамильного спирта, J – концевые группы циннамильного альдегида, pCA – p-кумараты, pBA – p-гидроксibenзоаты, St – стильбены, G – гваяцильные единицы, S – сиригильные единицы, S' – окисленные ($C_{\alpha}=O$) сиригильные единицы, S'' – окисленные ($C_{\alpha}OOH$) сиригильные единицы.

Литература:

[1] Tekin K., Hao N., Karagoz S., et al. // ChemSusChem. 2018. V. 11. P. 3559-3575.

УД-7

Гидролиз-гидрогенолиз целлюлозы в этилен- и 1,2-пропиленгликоли в присутствии каталитических систем на основе карбидов вольфрама (I)

Медведева Т.Б.¹, Громов Н.В.^{1,2}, Лукоянов И.А.¹, Тимофеева М.Н.¹, Таран О.П.^{1,3}, Пармон В.Н.¹

1 – ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

3 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ, Красноярск

[*tanmedvedeva@catalysis.ru](mailto:tanmedvedeva@catalysis.ru)

Этилен- и 1,2-пропиленгликоли (ЭГ и 1,2-ПГ) широко применяются в промышленности как компоненты автомобильных антифризов и тормозных жидкостей, а также используются для синтеза сложных полиэфиров [1]. ЭГ и 1,2-ПГ в промышленности получают из ископаемых источников сырья, постепенное истощение которых делает необходимым поиск альтернативных способов производства гликолей. Перспективным направлением исследований в области их производства считается поиск путей их прямого одностадийного получения ("one-pot") из полисахаридов растительной биомассы, основным компонентом которой является целлюлоза (до 70 %). Получение ЭГ и 1,2-ПГ из целлюлозы состоит из двух последовательных стадий: 1) гидролиза полисахарида в глюкозу и 2) гидрогенолиза глюкозы в ЭГ и 1,2-ПГ. "One-pot" осуществление этих стадий требует применения бифункциональных катализаторов.

Целью данной работы явилась разработка бифункциональных катализаторов гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в ЭГ и 1,2-ПГ на основе карбидов вольфрама (I) (CW-n) с нанесенными на них наночастицами никеля (Ni/CW-2).

Полученные катализаторы CW-n и Ni/CW-2 были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ, адсорбция азота, рНтнз).

Было показано, что величина удельной поверхности для систем CW-n находится в диапазоне 27-46 м²/г. Введение Ni в образец CW-2 ведет к увеличению величины удельной поверхности. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), полученные образцы представляют собой смесь W/W₂C с небольшими примесями WC. Нанесение Ni не вызывает изменений фазового состояния носителя карбида вольфрама. Поверхностная кислотность образцов CW-n (рН_{тнз}) находилась в диапазоне 4.1-4.9 и резко возрастала с нанесением Ni до 9.32-9.67.

Каталитические свойства CW-n были исследованы в автоклаве высокого давления при 245 °С и в атмосфере Н₂ с добавлением 0.013 М Са(ОН)₂. Основными продуктами реакции являются ЭГ и 1,2-ПГ, побочный продукт – глицерин. Среди испытанных систем на основе карбидов CW-n наибольшей активностью обладает образец CW-2, в присутствии которого выходы ЭГ и 1,2-ПГ составили 11.5 и 18.5 мол.%, соответственно. Нанесение Ni на CW-2 приводит к увеличению выходов как ЭГ, так и 1,2-ПГ. В присутствии катализатора 1 %Ni/CW-2 удается достичь 16.8 % ЭГ и 28.3 % 1,2-ПГ.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№17-03-01142) и государственного задания Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА-А17-117041710075-0).

Литература:

[1] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications // Chemical Society Review. 2012. V. 41. № 11. P. 4218-4244.

УД-8

Исследование активности и стабильности палладиевых катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки, в реакции разложения муравьиной кислоты

Шинкевич К.С.^{1,2}, Субоч А.Н.¹, Свинцицкий Д.А.¹, Стонкус О.А.^{1,2}, Подъячева О.Ю.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

shinkevich@catalysis.ru

В настоящее время водород является перспективным вариантом топлива вследствие возможности его получения из возобновляемых источников энергии [1]. В качестве такого источника может выступать муравьиная кислота, которую можно получать из целлюлозы путем ее гидролиза или окисления. В связи с этим исследования по поиску активных и селективных катализаторов для разложения муравьиной кислоты с использованием различных носителей (оксида кремния, оксида алюминия и углеродных наноматериалов) являются актуальными. Целью работы являлось исследование активности и стабильности палладиевых катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки, в реакции разложения муравьиной кислоты.

Углеродные нанотрубки (УНТ) и допированные азотом N-УНТ были синтезированы на Fe-Ni катализаторе при 700 °C разложением этилена и этилен-аммиачной смеси, соответственно [2]. Палладиевые катализаторы с содержанием металла 2 вес. % были получены методом пропитки по влагеёмкости из раствора ацетата палладия в ацетоне [3]. Стабильность катализаторов исследовали в условиях проведения реакции разложения муравьиной кислоты, нагрева в атмосфере водорода и после термической обработки в различных кислотах.

Показано значительное увеличение активности катализатора 2%Pd/N-УНТ по сравнению с 2%Pd/УНТ (TOF при 125 °C 0.14 и 0.02 с⁻¹, соответственно). Согласно РФЭС палладий в 2%Pd/УНТ присутствует только в металлическом состоянии, а в 2%Pd/N-УНТ – в металлическом состоянии (~ 60%) и ионной форме (~ 40%), которая формируется вследствие взаимодействия палладия с пиридиноподобными центрами N-УНТ. Высокая прочность закрепления ионной формы палладия подтверждается данными РФЭС при нагреве катализатора 2%Pd/N-УНТ в атмосфере водорода до 500 °C и после его термической обработки различными кислотами (H₂SO₄ и 1 HNO₃ : 3 HCl). Методами РФЭС и HAADF-STEM обнаружено уменьшение концентрации металлического палладия до следовых количеств в 2%Pd/УНТ и полная отмывка металлического палладия при сохранении его ионной формы в 2%Pd/N-УНТ. Продемонстрирована корреляция между высокой устойчивостью ионной формы палладия в 2%Pd/N-УНТ и стабильностью катализатора в реакции разложения муравьиной кислоты во времени в отношении конверсии муравьиной кислоты и селективности по водороду.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (17-73-30032).

Литература:

- [1] Bulushev D.A., Ross J.R.H. // ChemSusChem. 2018. Vol. 11, № 5. P. 821-836.
- [2] Podyacheva O.Y. et al. // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 122. P. 475-483.
- [3] Podyacheva O.Y. et al. // ChemSusChem. 2018. Vol. 11, № 21. P. 3724-3727.

УД-9

Разработка метода сульфатирования древесных этаноллигнинов с использованием хлорсульфоновой кислоты

Маляр Ю.Н.^{1,2}, Васильева Н.Ю.^{1,2}

1 – Институт цветных металлов и материаловедения СФУ, Красноярск

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: yumalyar@gmail.com

Лигнин является крупнотоннажным отходом целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности. Благодаря своей уникальной структуре, лигнин имеет значительный потенциал для химической переработки в ценные продукты [1]. Одним из наиболее актуальных направлений в данной области исследований является целенаправленная химическая модификация лигнина в востребованные химические вещества, функциональные биополимеры [2].

Впервые изучено сульфатирование этаноллигнина, полученного из древесины пихты, хлорсульфоновой кислотой в присутствии мочевины в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и диоксане. Изучено влияние продолжительности процесса сульфатирования этаноллигнина смесью хлорсульфоновая кислота-мочевина в различных средах на выход и степень этерификации сульфатов лигнина.

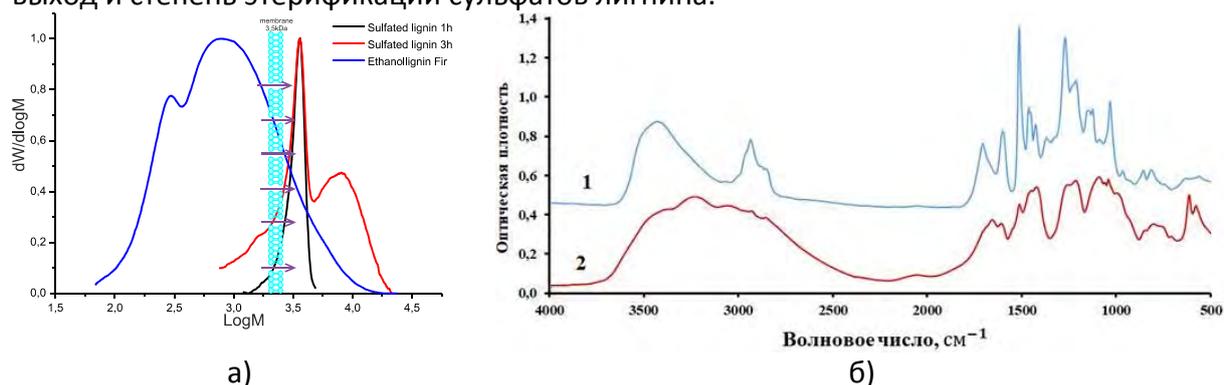


Рис. 1. а) Кривые молекулярно-массового распределения этаноллигнина пихты и сульфатированных производных при 80 и 100 °С

б) ИК-спектры этаноллигнина, выделенного из древесины пихты – (1), аммонийной соли сульфатированного в диоксане этаноллигнина – (2)

Процессы сульфатирования исследованы в интервале температур 80-100 °С и продолжительности 10-180 минут. Установлено, что степень конверсии древесных этаноллигнинов в водорастворимые продукты в процессе сульфатирования в данных условиях достигает 80,0-92,0 %. Степень сульфатирования в полученных сульфатах этаноллигнина составляет от 40 до 53 %. Строение исходного и сульфатированного этаноллигнина изучено методами ИК и ЯМР спектроскопии, молекулярно-массовое распределение исследовано методом ГПХ.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке проекта РФФИ и Красноярского краевого фонда науки (проект № 18-43-243016 p_мол_a).

Литература:

- [1] Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier*, 2013. Vol. 21 P. 506-523.
- [2] Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science* 2014. Vol. 39(7), P. 1266-1290.

Влияние природы носителя катализаторов гидродеоксигенации на направления превращения триглицеридов жирных кислот

Непомнящий А.А.¹, Булчевский Е.А.¹, Юрпалов В.Л.¹, Дроздов В.А.¹, Лавренов А.В.¹

1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

E-mail: himik@ihcp.ru

Процессы каталитической гидропереработки позволяют превращать возобновляемое растительное сырье в углеводороды керосиновой и дизельной фракций, превосходящие по своим эксплуатационным характеристикам традиционные нефтяные топлива. В общем случае каталитические превращения растительных масел и жиров в присутствии водорода включают: гидрирование триглицеридов, их гидрокрекинг с образованием пропана и свободных жирных кислот, а также превращение последних в n-алканы C₁₅-C₁₈ за счет реакций декарбосилирования (deCO), декарбонилирования (deCO₂) и прямой гидродеоксигенации (HDO). От соотношения скоростей реакций HDO, deCO и deCO₂ в значительной степени зависит выход продуктов, потребление водорода, тепловой баланс и скорость дезактивации катализатора, а, следовательно, и экономические показатели промышленного процесса переработки масложирового сырья в целом.

Согласно современным представлениям о механизме реакций гидродеоксигенации на данное соотношение могут влиять как кислотные характеристики носителя, так и природа гидрирующего компонента. В работе исследовано влияние состава носителя (V₂O₅-Al₂O₃ и WO₃-Al₂O₃) для металлических (Pt, Pd, Ni) и сульфидных (NiMoS) катализаторов на выход и состав продуктов, полученных переработкой подсолнечного масла в условиях проточного реактора с неподвижным слоем катализатора (T = 380 °C, P_{H₂} = 4,0 МПа, H/C = 2500 нм³:м³).

В работе показано, что на NiMoS разложение триглицеридов жирных кислот протекает с образованием пропана и свободных жирных кислот. Преимущественным направлением превращения жирных кислот на боратсодержащих катализаторах является декарбосилирование с образованием углеводородов C₁₅ и C₁₇, при этом увеличение кислотности носителя с ростом содержания в нем оксида бора приводит к росту доли продуктов deCO и HDO. При использовании вольфраматсодержащего носителя соотношение продуктов deCO и deCO₂ остается постоянным, при этом повышение кислотности носителя приводит к росту доли продуктов прямой гидродеоксигенации. На монометаллических катализаторах значительная доля триглицеридов разлагается с образованием метиловых и гликолевых эфиров. При этом для вольфраматсодержащих систем основным направлением превращения жирных кислот является их прямая гидродеоксигенация, а для боратсодержащих – deCO и deCO₂.

Такой характер влияния носителей связан с природой их кислотных центров, которые способствуют протеканию прямой гидродеоксигенации промежуточных карбонильных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.47, проект № V.47.1.3 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119061490024-3).

Способы интенсификации технологии биоэтанола из шелухи овса

Миронова Г.Ф., Скиба Е.А.

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск
yur_galina@mail.ru

Россия занимает первое место в мире по производству овса, в 2018 году его валовый сбор составил 4,72 млн т [1]. Ввиду высокой пленчатости данной культуры, достигающей 30 %, после переработки овса остается огромное количество отходов в виде шелухи. В лаборатории биооконверсии Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН шелуха овса успешно трансформирована в биоэтанол через ряд операций, включающих предварительную обработку сырья разбавленными растворами азотной кислоты или гидроксида натрия, ферментативный гидролиз полученного субстрата, спиртовое брожение моносахаридов ферментативного гидролизата и выделение биоэтанола; причем стадии ферментативного гидролиза и спиртового брожения совмещены [2]. Разработанная технология постоянно совершенствуется; и данная работа отражает результаты апробации следующих способов интенсификации стадий ферментативного гидролиза и спиртового брожения:

1) оптимизация состава мультиэнзимной композиции на основе ферментных препаратов целлюлазно-ксиналазно-глюканазного действия (Целлолюкс-А, Брюзайм ВGX, Ультрафло Коре);

2) оптимизация состава ферментативного гидролизата стимуляторами биосинтеза этанола (питательными солями, дрожжевым экстрактом);

3) применение термотолерантных и осмофильных штаммов спиртовых дрожжей (*S. cerevisiae* Y-3137, *S. cerevisiae* Y-3136);

4) оптимизация продолжительности отдельной стадии ферментативного гидролиза (времени внесения засевных дрожжей) перед совмещением её со спиртовым брожением;

5) применение периодической подпитки субстратом и мультиэнзимной композицией в совмещенных процессах ферментативного гидролиза и спиртового брожения;

6) стабилизация концентрации ионов водорода в реакционной массе (применение ацетатного буферного раствора) при совмещенном процессе ферментативного гидролиза и спиртового брожения;

7) совокупность способов.

Применение перечисленных способов позволило значительно повысить эффективность процесса получения биоэтанола из шелухи овса: в среднем 2 % об. этанола в бражке получено ранее, 5 % об. – на данный момент.

Литература:

[1] United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Office of Global Analysis. World Agricultural Production (Circular Series WAP 7-19). URL: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>. Accessed July 2019.

[2] Пат. 2593724 Российская Федерация, МПК C12P7/06, C12P7/10. Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Скиба Е.А., Байбакова О.В., Будаева В.В., Сакович Г.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН. № 2015125195/10; заявл. 25.06.2015; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. 8 с.

Изучение каталитической активности и устойчивости твёрдых кислотных катализаторов в процессе гидролиза арабиногалактана лиственницы

Скрипников А.М., Яценкова О.В., Новикова С.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

And-skripnikov@yandex.ru

Традиционными катализаторами процессов гидролиза полисахаридов являются минеральные кислоты (H_2SO_4 , HCl и др.), которые являются относительно не дорогими и доступными, но при этом токсичными и коррозионно-активными [1,2]. Применение твердых катализаторов вместо растворов кислот позволяет решить задачу отделения продуктов и катализатора, а также обеспечить экологическую безопасность процесса.

Целью данной работы является изучение каталитической активности и сопоставление устойчивости твердых кислотных катализаторов (SBA-15, Сибунит-4 и Amberlyst-15), содержащих SO_3H -группы, в процессе гидролиза арабиногалактана (АГ) лиственницы в водной среде

Модифицирование углеродного мезопористого материала Сибунит-4 проводили, обрабатывая его сначала водным раствором азотной кислоты (35 об.% HNO_3), а затем дополнительно – дымящейся серной кислотой.

Синтез мезопористого SBA-15 включал модифицирование поверхности SBA-15 функциональными группами (прививка 3-меркаптопропилтриметоксисилана) и окисление функциональных групп до $-SO_3H$ с использованием 30%-ного пероксида водорода.

В работе изучено влияние температуры (100 °С, 130 °С и 150 °С) и продолжительности гидролиза (1-4 часа) АГ лиственницы в присутствии твердых кислотных катализаторов Amberlyst 15, SBA-15 и Сибунит-4, содержащих SO_3H - группы, на скорость образования арабинозы и галактозы. Кинетический анализ показал, что константы скорости образования моносахаров увеличиваются в ряду катализаторов: Сибунит-4 < SBA-15 < Amberlyst 15. Значения энергии активации реакции образования арабинозы (87–91 кДж/моль) ниже, чем галактозы (134–140 кДж/моль).

Исследована устойчивость твердых кислотных катализаторов в процессе гидролиза АГ лиственницы в водной среде при температуре 150 °С (рис. 1). Установлено, что модифицированный Сибунит-4 устойчив в гидротермальных условиях и способен длительное время (12 часов) работать, не снижая каталитической активности. Концентрации арабинозы и галактозы в гидролизатах, полученных в присутствии Сибунита-4, не снижаются за три цикла работы катализатора при температуре 150 °С. Поэтому показателю Сибунит-4 превосходит катализаторы SBA-15 и коммерческий Amberlyst-15, содержащие SO_3H - функциональные группы.

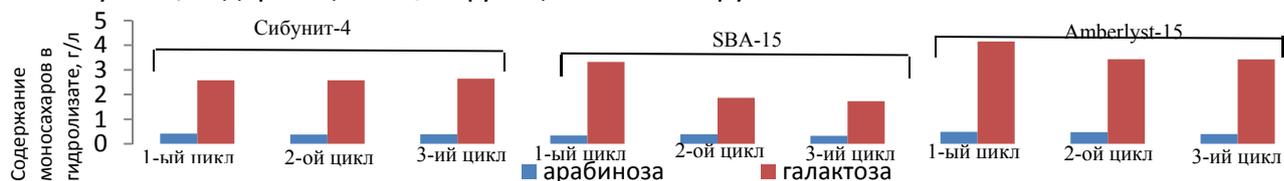


Рис. 1. Снижение активности катализаторов в процессе гидролиза арабиногалактана лиственницы при температуре 150 °С и продолжительности каждого цикла 4 ч

Литература:

- [1] B. Hahn-Haegerdal, M. Galbe, M.F. Garwa-Grouslund, G. Liden and G. Zacchi //Trends Biotechnol., 2006. 24. P. 549-556.
- [2] ChaoZhong, ChunmingWang, FanHuang, FengxueWang, HonghuaJia, HuaZhou, PingWei//Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 131. P. 384-391.

Процесс окислительной каталитической очистки дизельных фракций от сера- и азотсодержащих соединений

Сальников А.В.¹, Яшник С.А.¹, Керженцев М.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,
Кемерово

E-mail: salnikov@catalysis.ru

Введение новых стандартов для моторных топлив приводит к необходимости снижения содержания серы в дизельном топливе. Для глубокой очистки углеводородного сырья необходимо удаление устойчивых соединений, таких как дибензотиофен (ДБТ) и его алкилзамещенные производные, что добиться с помощью стандартного гидрообессеривания зачастую трудоемко, особенно на НПЗ малой мощности. Наличие азотсодержащих соединений приводит к снижению извлечения сернистых соединений [1]. Поэтому, большое внимание уделяется разработке способов доочистки топлив. Одним из перспективных методов является процесс окислительной каталитической очистки дизельных фракций (ДФ) от сернистых соединений кислородом воздуха (ОДС). Поскольку данный процесс мало изучен, а патентные данные представлены единичными работами, необходимо решение многих задач, включая оптимизацию процесса ОДС. Целью нашей работы являлось исследование ОДС от сера- и азотсодержащих соединений на оксидных катализаторах. Детальная информация об условиях синтеза, составе и свойствах катализатора для ОДС представлена в работе [2].

Исследования показали, что основными продуктами в процессе реакции являлись SO_2 и CO_2 в газовой фазе и очищенная ДФ. Извлечение ДБТ из ДФ начинается при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$, а выделение SO_2 в газовую фазу наблюдается - выше $325\text{ }^\circ\text{C}$. Максимальная эффективность удаления ДБТ составляет около 60 %, а образование SO_2 порядка 50 %. Удаление азотсодержащих соединений протекает при температуре около $250\text{ }^\circ\text{C}$, а их полное извлечение из ДФ достигается уже при $330\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, введение азотсодержащих соединений приводит к снижению эффективности удаления ДБТ при температурах выше $375\text{ }^\circ\text{C}$, в среднем на 10-20 %. CHNS-анализ отработанного катализатора выявил накопление серы и следовые количества азота. ДТА-ТГ-МС анализ этого катализатора обнаружил в его составе серу в виде сульфидов/полисульфидов и сульфатов металла, но не зарегистрировал соединения с азотом.

На основании экспериментальных данных сделан вывод, что ОДС перспективен для удаления термостабильных сернистых соединений: ДБТ и его производных, из ДФ, однако присутствие азотсодержащих соединений может оказывать ингибирующий эффект связанный с их сорбцией на тех же активных центрах катализатора.

Благодарности: работы проводятся при поддержке РНФ (проекта № 17-73-30032).

Литература:

- [1] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, Cat. Rev.: Sci. and Eng. 53 (2011) 199.
[2] С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 62.

Гидрирование этанолигнина древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола в присутствии сульфатированных катализаторов $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

**Мирошникова А.В.¹, Шарыпов В.И.¹, Барышников С.В.¹, Таран О.П.¹,
Лавренов А.В.², Кузнецов Б.Н.¹**

1 – Институт химии и химической технологии, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

2 – Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск

E-mail: miroshnikova35@gmail.com

Лигнин является одним из трех основных компонентов растительной биомассы [1]. Органосольвентные лигнины, в отличие от традиционных технических, не содержат серу, снижающую эффективность катализаторов, и имеют высокую реакционную способность в интервале температур 250-400 °С. Деполимеризация лигнина может быть осуществлена методом его термокаталитической конверсии в атмосфере водорода в среде низших алифатических спиртов, находящихся в сверхкритическом состоянии.

В настоящей работе исследовано влияние кислотного катализатора $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SZA) и бифункционального катализатора $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pt/SZA) на выход и состав продуктов гидрирования этанолигнина лиственницы в среде сверхкритического этанола при температурах 250 и 300 °С и давлении водорода 4,0 МПа.

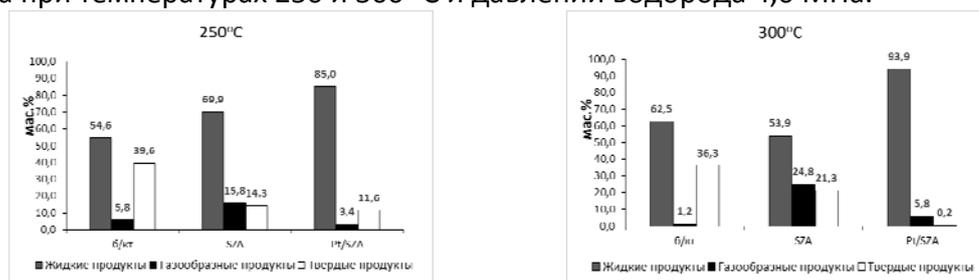


Рис. 1. Влияние катализаторов на выход продуктов гидрирования этанолигнина лиственницы в среде сверхкритического этанола при 250 и 300 °С (мас. %)

Применение кислотного катализатора SZA позволяет при температуре 250 °С повысить выход жидких продуктов до 69,9 мас. %. Однако повышение температуры до 300 °С приводит к снижению выхода жидких продуктов до 53,9 мас. % при повышении в 1,5 раза выхода газообразных и твердых продуктов. В присутствии бифункционального катализатора Pt/SZA выход жидких продуктов существенно возрастает как при 250 °С, так и при 300 °С и составляет 85,0 и 93,9 мас. %, соответственно. Одновременно существенно снижается выход твердых и газообразных продуктов.

По данным ГХ-МС основные продукты гидрирования представлены гваяколом и его алкил и алкенил производными, эфирами карбоновых кислот и бифенолами.

Благодарности:

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-1310326).

Литература:

[1] Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Beckham G.T., Sels B.F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation and upgrading. *Chemical Society Reviews*. 2018. Vol. 47(3), P. 852-908.

УД-15

Получение углеводородов моторных фракций из различного углеродсодержащего сырья

Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
E-mail: jakovenko@lenta.ru*

В настоящее время в РФ имеется множество не востребуемых или нерационально используемых углеродсодержащих ресурсов (попутные нефтяные газы, шахтный метан, природный газ малодебитных месторождений, отходы сельского хозяйства и др.), перерабатывая которые можно получать продукты с высокой добавленной стоимостью: длинноцепочечные углеводороды (церезины), высококачественные моторные топлива, сырье для нефтехимии (олефины, компоненты базовых масел и др.) [1,2]. Для эффективного использования этих ресурсов требуется разработка новых технологий, которые позволят рентабельно их перерабатывать. В настоящей работе будут представлены результаты исследований процессов переработки биомассы, природных и попутных нефтяных газов в синтетическое топливо. Для этого в ЮРГПУ(НПИ) создана лабораторная установка газификации биомассы и полноциклового пилотный комплекс конверсии природных и попутных нефтяных газов в синтетическое топливо.

В работе показано, что из сосновых опилок возможно получать синтетическую нефть, состоящую из бензиновой (C_5-C_{10}) и дизельной ($C_{11}-C_{18}$) фракций углеводородов, в которых присутствует значительное количество изо-соединений (изо-алканы, разветвленные алкены). Октановое число бензиновой фракции, определенное на анализаторе качества нефтепродуктов SHATOX SX-300, составило 92, а цетановое число дизельной фракции – 51. Выход жидких углеводородов составил 163.6 кг/1000 кг сухих опилок, степень использования углерода – 57.7 %.

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00089).

Литература:

- [1] Ail S. S., Dasappa S. // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2016. V. 58. P. 267. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143.
- [2] Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. // J. Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 893. DOI: 10.1039/c3cy01021j.

Эффективный способ гидродезоксигенации и восстановительной деароматизации компонентов биомассы под действием спиртов

Филиппов А.А.^{1,2}, Нестеров Н.С.¹, Чибиряев А.М.^{1,2}, Мартьянов О.Н.^{1,2}

1 – ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

philippov@catalysis.ru

Лигноцеллюлозная биомасса и отходы её переработки используются для получения биотоплива и ценных базовых органических веществ. Однако полимерное строение, высокое содержание кислорода и наличие многочисленных функциональных групп в значительной мере затрудняют направленную химическую модификацию биомассы и отдельных её компонентов с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Поэтому разработка эффективных и высокоселективных способов переработки веществ растительного происхождения, таких как лигнин, целлюлоза и гемицеллюлоза, остаётся в центре пристального внимания научного сообщества [1, 2, 3].

Одним из перспективных направлений переработки растительной массы являются каталитические реакции переноса водорода (РПВ) [3, 4]. Используемые здесь в качестве доноров водорода спирты, муравьиная кислота и её производные выгодно отличают РПВ от классических процессов, где роль доноров выполняют легковоспламеняющиеся комплексные гидриды металлов или молекулярный водород. К преимуществам метода следует отнести возможность использования традиционных катализаторов гидрирования и относительную безвредность для окружающей среды доноров водорода и образующихся из них продуктов.

В работе представлены результаты восстановительных превращений модельных кислородсодержащих ароматических соединений в условиях РПВ с 2-пропанолом. Кислородсодержащие функции были представлены карбонильными и гидроксильными группами, входящие преимущественно в боковые цепи. Было показано, что в присутствии гетерогенных никелевых катализаторов при 150 °С происходит быстрая гидродезоксигенация выбранных субстратов. Так, например, 78 % ацетофенона быстро превращается в этилбензол уже за время нагрева автоклавного реактора до целевой температуры. Далее образовавшийся этилбензол сравнительно медленно восстанавливается до этилциклогексана (50 % за 5 часов). Похожие результаты были получены при восстановительной гидродезоксигенации бензилового спирта: через 1 час после достижения 150 °С весь бензиловый спирт превращался в толуол, который в результате последующей деароматизации медленно гидрируется до метилциклогексана.

Благодарности:

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00659

Литература:

- [1] Schutyser W., Renders T., Van Den Bosch S., Koelewijn S.F., Beckham G.T., Sels. B.F.// Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. p. 852.
- [2] Zhang X., Lei H., Zhu L., Wu J., Chen S.// Green Chemistry. 2015. V. 17. 4736.
- [3] Philippov A.A., Chibiryaev A.M., Martyanov O.N.// Catalysis Today. 2019. Article in press.
- [4] Wang X., Rinaldi R.// Energy and Environmental Science 2012. V. 5. 8244.

Каталитическое гидрирование леулиновой кислоты до гамма-валеролактона

Суцев В.В.¹, Барышников С.В.¹, Иванов И.П.¹, Волочаев М.Н.², Таран О.П.¹

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

2 – Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск

Гамма-валеролактон (ГВЛ) привлекает все больше и больше внимания как базовое химическое соединение, которое может производиться из леулиновой кислоты (ЛК) и алкил леулилатов (АЛ) полученных из лигноцеллюлозной биомассы методом каталитического гидрирования. ГВЛ хорошо зарекомендовал себя как растворитель, может служить сырьем для получения биополимеров, биотоплив, применяться как в пищевой, так и в фармацевтической отраслях промышленности [1].

Анализ литературы показал, наночастицы рутения, нанесенные на активированные угли – наиболее эффективные катализаторы в процессах прямого гидрирования ЛК и АЛ до ГВЛ. Однако микропористость активированных углей может препятствовать протеканию жидкофазных реакции, поскольку микропоры замедляют транспорт субстрата и промежуточных продуктов к каталитически активным центрам.

Целью данной работы является разработка твердых катализаторов прямого гидрирования ЛК и АЛ до ГВЛ на основе мезопористого графитоподобного материала Сибунит, модифицированного наночастицами рутения как активного компонента.

На основе углеродного материала Сибунит-4 приготовлена серия носителей различающихся по кислотности и размерам гранул. По методике, описанной в [2, 3], на полученных носителях приготовлена серия катализаторов содержащих 3% рутения, Катализаторы исследованы методами ПЭМ, адсорбции N₂ и кислотно-основного титрования.

Проведена серия экспериментов, направленная на определение влияния растворителя и кислотных свойств катализаторов на скорости образования и выходы ГВЛ в процессе прямого гидрирования ЛК. Выявлен ряд активности растворителей: $i\text{-PrOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Максимальный выход ГВЛ (86%) достигнут в изопропанол, преимущество которого может быть обусловлено высокой растворимостью водорода (по сравнению с другими растворителями), а также водородно-донорными свойствами. Более высокие выходы ГВЛ в водной и в водно-этанольной среде по сравнению с этанолом можно объяснить взаимодействием адсорбированных молекул воды и субстрата, приводящим к понижению энергии активации и повышению поверхностной концентрации атомов водорода [4].

Показано что повышение кислотности катализатора приводит к снижению выхода ГВЛ в результате снижения селективности процесса гидрирования ЛК до ГВЛ, однако значительно повышает скорость реакции. В водной среде, катализаторы на основе неокисленного и окисленного при 450°C носителях позволили получить максимальные выходы ГВЛ – 77% (на 165 минутах) и 75% (на 45 минутах), соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-53-16027).

Литература:

- [1] Alonso, D.M., Wettstein S.G., Dumesic, J.A. Green Chem. 15 (2013) 584.
- [2] Minh, D.P., et al., Applied Catalysis B: Environ. 73 (2007) 236.
- [3] Taran, O.P., et al. Catalysis in Industry. 5 (2013) 164.
- [4] Michel, C. Gallezot, P. ACS Catalysis 5 (2015) 4130.

**Превращение пропана на цеолите Zn/H-BEA.
Свойства Zn²⁺ и ZnO центров по данным MAS ЯМР in situ**

Лашинская З.Н.^{1,2}, Арзуманов С.С.^{1,2}, Габриенко А.А.^{1,2}, Степанов А.Г.^{1,2}

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск
2 – Новосибирский государственный университет
lashchinskaya@catalysis.ru*

Каталитическая конверсия пропана и других легких алканов в более ценные с экономической точки зрения ароматические продукты на цеолитах уже несколько десятилетий привлекает внимание ученых. Было показано, что использование Zn-модифицированных цеолитов приводит к более эффективной ароматизации насыщенных углеводородов за счет появления новых каталитических центров [1]. Однако в то же время существенно увеличивается выход нежелательных побочных продуктов – более легких алканов (метан, этан) [2]. Также известно, что цинк, введенный в цеолит, может существовать в различных формах: катионы (Zn²⁺, ZnOH⁺) и оксидные кластеры ZnO [3,4]. В недавней работе было показано, что разные типы Zn-центров отличаются по своей способности активировать и превращать метан [5]. Таким образом, имеется ряд вопросов о механизме образования побочных продуктов и роли Zn-центров различной природы в превращении пропана.

Принимая во внимание актуальность данной темы, мы поставили перед собой цель изучить свойства разных Zn-центров (Zn²⁺ и ZnO), присутствующих в составе цеолитных катализаторов, применительно к конверсии пропана. В данной работе использовался современный метод MAS ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ¹H и ¹³C. В частности, был проведен анализ интермедиатов, образующихся из пропана. Было обнаружено образование π-комплекса пропилена с Zn-центрами, а также частиц σ-аллилцинка. Была изучена кинетика превращения пропана на цеолитах Zn²⁺/H-BEA и ZnO/H-BEA in situ (Рис. 1). Было получено, что ароматизация пропана происходит быстрее и при более низких температурах на образце Zn²⁺/H-BEA. Был предложен механизм ароматизации и гидрогенолиза пропана на цеолитах Zn²⁺/H-BEA и ZnO/H-BEA.

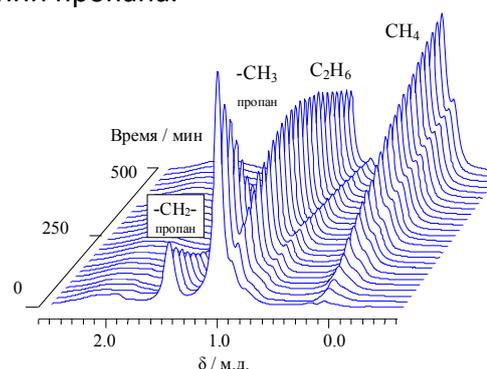


Рис. 1. Спектры ¹H MAS ЯМР пропана на Zn²⁺/H-BEA при 290 °C

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-43-04101) и Немецкого исследовательского фонда Deutsche Forschungsgemeinschaft (грант № HA 1893/22-1).

Литература:

- [1] Seddon, D.// Catal. Today. 1990. 6(3). 351-372.
- [2] Biscardi J.A., Iglesia E.J.// J. Catal. 1999. 182. 117-128.
- [3] Biscardi J.A., Meitzner G.D., Iglesia E.J.// J. Catal. 1998. 179. 192-202.
- [4] Berndt H., Lietz G., Volter J.// App. Catal. A: Gen. 1996. 146. 365-379.
- [5] Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Toktarev A.V., et al.// ACS Catal. 2017. 7(3). 1818-1830.

Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины в ванилин и целлюлозу

Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько Н.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: beknman@gmail.com

Возможности переработки древесины в продукты тонкого органического синтеза активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяного сырья возобновляемым растительным. Лигнины могут служить неисчерпаемыми источниками для получения ароматических оксиальдегидов, которые являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, а также рассматриваются в качестве сырья для получения биodeградируемых полимеров.

Процесс окислительной конверсии лигноцеллюлозы в ванилин характеризуется избыточным расходом щелочи и молекулярного кислорода [1]. Цель настоящей работы заключается в изучении влияния предгидролиза древесины на расход реагентов в процессе ее окисления в ванилин и целлюлозу.

Эксперименты проводили в автоклаве объемом 1л при температуре 170 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

Установлено, что удаление гемицеллюлоз предгидролизом древесины в мягких условиях позволяет вдвое уменьшить расходы кислорода и щелочи в процессе окисления древесины в ванилин и целлюлозу по сравнению с известными литературными данными [2]. Показано, что для удаления гемицеллюлоз можно использовать концентрированную и разбавленную соляную кислоту, пары HCl, а также водные растворы щелочи. Кислотный предгидролиз сырья при комнатной температуре (потеря массы древесины в результате удаления гемицеллюлоз 5%) позволяет получить самые высокие выходы ванилина в процессе дальнейшего окисления древесины. Дальнейшее углубление предгидролиза и удаление гемицеллюлоз снижает выход ванилина с 20 до 14 мас. % в расчете на лигнин.

Обсуждается механизм влияния гемицеллюлоз и других компонентов реакционной массы на расход реагентов в процессе окисления.

Полученные результаты показывают, что предгидролиз древесины вдвое сокращает расход щелочи и кислорода в процессе окисления лигноцеллюлозы по сравнению с конверсией исходной древесины. Достигнут минимальный расход щелочи в расчете на образовавшийся ванилин 4,1-5,2 кг/кг. Эти результаты принципиально, в 2-5 раз лучше известных данных по расходам щелочи в расчете на ароматические альдегиды.

Литература:

[1] Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. // Int. J. of Molecular Sciences, 2017, v. 18, p. 2421.

DOI: 10.3390/ijms18112421.

[2] Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch L. Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis. // Journal of Wood Chemistry and Technology, 2017, v. 37, Iss. 1, p. 43-51. DOI: 10.1080/02773813.2016.1235583.

УД-20

Изучение реакции теломеризации 1,3-бутадиеном различных видов лигнинов с использованием метода ^{31}P -ЯМР спектроскопии

Лутошкин М.А.¹

¹ – Институт Химии и Химической Технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

В реакции теломеризации с 1,3-бутадиеном использовали четыре типа органосольвентных этанол-лигнинов (осиновый, пихтовый, сосновый и березовый) и крафт-лигнин. Реакцию осуществляли в водном растворе NaOH при температуре от 70 до 90 °С без и в присутствии катализатора в различной атмосфере при давлении 3–5 атм. В качестве катализатора был выбран комплекс ацетата палладия (II) с натриевой солью сульфатированного трифенилфосфина. Все процессы проводили в течение 2 часов. Продукты реакции осаждали 1М раствором HCl, центрифугировали и промывали. Высушенные образцы были исследованы методом ^{31}P -ЯМР с использованием реакции фосфорилирования с 2-хлоро-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфаном (TMDP):

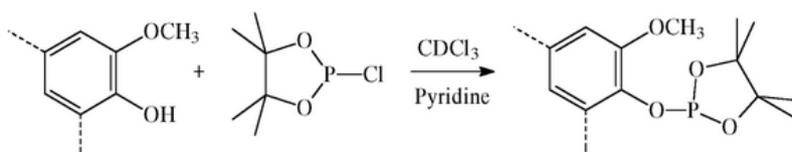


Схема взаимодействия OH-групп с TMDP

Для проведения данного анализа все образцы растворялись в смеси пиридин-ДМФ-хлороформ с добавлением циклогексанола как стандарта. Полученные спектры (рис. 1) интегрировались относительно пика-стандарта, и суммированием рассчитывалась концентрация различных гидроксильных групп (алифатических, фенольных и карбоксильных).

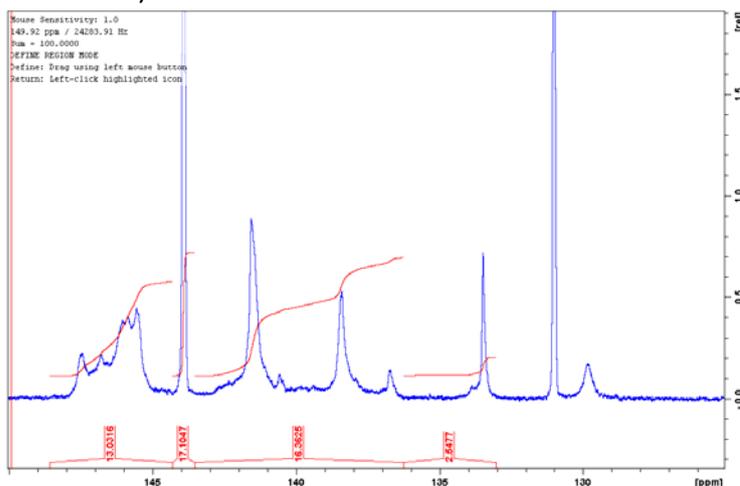


Рис. 1. Типичный ^{31}P -ЯМР спектр осинового этанол-лигнина

Проведенный анализ показал термическую устойчивость всех видов лигнинов в инертных условиях, а так же активность фенольных OH-групп в реакциях теломеризации с 1,3-бутадиеном.

Сернокислотное алкилирование изоалканов олефинами в системе серная кислота-ПАВ-углеводород

Никитёнок А.В., Кузьмин А.О.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

nikitenoka@catalysis.ru

В химическом катализе большое значение имеют многофазные каталитические процессы, протекающие на границе раздела фаз двух жидкостей, одна из которых является катализатором химического процесса или содержит его в своём составе. В качестве примера можно привести важный промышленный процесс сернокислотного алкилирования, в котором в качестве катализатора используется концентрированная серная кислота. Снижение межфазного поверхностного натяжения при добавлении в систему поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет значительно интенсифицировать данный процесс.

Целью данной работы является изучение системы серная кислота-ПАВ-алканы на примере процесса сернокислотного алкилирования изоалканов олефинами.

В работе проведены эксперименты по выявлению наиболее перспективных кандидатов ПАВ для снижения поверхностного натяжения в вышеупомянутой системе и её дальнейшего изучения в условиях реакции алкилирования. В качестве углеводородной фазы использовались изопентан, гексан, изобутан, изооктан и продукты алкилирования изобутана 1-бутеном. В роли ПАВ выступали различные четвертичные аммониевые соли, калиевые соли перфторированных алкилсульфониевых кислот (тридекафторгексан-1-сульфоновой кислоты и гептадекафтороктансульфоновой кислоты), а также непосредственно алкилсульфониевые кислоты (1-гептансульфоновая кислота) и другие ПАВ (жирные карбоновые кислоты, четвертичные фосфониевые соли, амины, Triton2000 и др.). Изучена возможность формирования микрогетерогенных структур. Получены данные с использованием ИК спектроскопии, малоуглового рассеяния.

В ходе выполнения работы получены результаты, свидетельствующие о возможности существенного улучшения параметров процесса сернокислотного алкилирования изоалканов олефинами – селективности и выхода нужных продуктов алкилирования.

Литература:

- [1] J.L. Salanger, A.M. Forgiarini, J. Bullon. Springer AOCS. 16(4). 2013. P. 449-472.
- [2] J.L. Salanger, A.M. Forgiarini, M.J. Rondon. Springer AOCS. 16(5) 2013. P. 631-663.
- [3] J.L. Salanger, A.M. Forgiarini, R.E. Anton, M.A. Arandia. Springer AOCS. 20(1). 2017. P. 3-19.
- [4] J.L. Salanger, R.E. Anton, M.A. Arandia, A.M. Forgiarini. Springer AOCS. 20(5). 2017. P. 987-1018.
- [5] K.S. Bidri. Surface Chemistry Essential. 2014. 273 p.
- [6] K. Holmberg, D.O. Shah, M.J. Schwuger. Handbook of applied surface and colloid chemistry. V. 1-2. 2002. 591 p.

**Структурные и каталитические свойства Pt/WO_x/ZrO₂,
промотированного катионами лантана****Наумова С.А.^{1,2}, Обухова А.В.¹, Кузнецова Л.И.¹***1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск**2 – Институт нефти и газа Сибирского федерального университета, Красноярск
na.svetlana.2016@gmail.com*

В современном мире эксплуатируется свыше миллиарда автомобилей, которые потребляют более половины всего мирового объема жидких углеводородов. Однако автотранспорт не только эффективное средство передвижения, но и крупный источник вредных выбросов в атмосферу, среди которых наиболее опасными являются продукты сгорания бензола. Процесс гидроизомеризации на бифункциональных катализаторах является перспективным методом получения высокооктановых моторных топлив с низким содержанием ароматических компонентов и бензола.

Значительный интерес для развития данного процесса представляют оксидные системы на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами [1]. Благоприятное влияние на показатели каталитической активности, а также на повышение стабильности работы катализаторов могут оказывать добавки катионов металлов [2].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния катионов лантана на структурные свойства и каталитическую активность Pt/WO_x/ZrO₂ в процессе гидроизомеризации смеси гептана с бензолом.

Приготовление катализаторов осуществляли путем промотирования аморфного гидроксида циркония, полученного по методике, описанной в [1], катионами La в количестве от 0,1 до 9 ат. % методами совместного осаждения их гидроксидов и нанесения соединений лантана. Модифицирование вольфрамат-анионами производили пропиткой гидроксидного предшественника раствором метавольфрамата аммония с последующим прокаливанием при 800 °С. Платину в количестве 0.5 мас. % наносили из раствора платинохлористоводородной кислоты. Исследование показателей каталитической активности проводили на автоматизированной установке VI-CATflow4-2(A) с проточным реактором при атмосферном давлении в среде водорода.

Установлено, что введение катионов La³⁺ в гидроксидный предшественник способствует кристаллизации метастабильной тетрагональной формы ZrO₂ в процессе прокаливания. Фазовый состав образцов Pt/WO₄²⁻/La/ZrO₂, содержащих 17,6 моль. % вольфрамат-анионов, независимо от концентрации La³⁺, представлен преимущественно диоксидом циркония тетрагональной модификации.

Показано антибатное влияние катионов La³⁺ на степень превращения н-гептана и селективность по изомеризованным продуктам, в результате выход изомеров гептана возрастает на 15 мас. % по сравнению с непромотированным образцом.

Литература:

[1] Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Kovalchuk V.I., Mikhlin Y.L. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2014. V. 113. P. 69-84.

[2] Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N. // Petroleum Chemistry. 2013. V.53. №5. С. 322-325.

Влияние температуры фехральной спирали на взаимодействие метана и продуктов его пиролиза с C_2 -углеводородами

Сигаева С.С.¹, Осипов А.Р.¹, Аношкина Е.А.¹, Темерев В.Л.¹, Шляпин Д.А.¹

1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

Метан – основной компонент природного газа и альтернативное сырьё для получения широкого ряда химических веществ. Актуальным является не только развитие прямых методов переработки CH_4 , но и процессов его вовлечения в реакции с другими углеводородами. Основная проблема превращения метана – высокая стабильность молекулы, а соответственно, для её активации необходимы либо наличие катализатора, либо очень высокие температуры. Последний фактор при вовлечении CH_4 в реакции с другими углеводородами, менее термически стабильными, приводит к появлению большого ряда побочных продуктов, в частности углерода. Поэтому такие процессы проводят либо постадийно, либо в двухсекционных реакторах.

Целью данного этапа исследований было изучение влияния температуры (800-1100 °С) на процесс активации метана на резистивном фехральной катализаторе и его взаимодействие с C_2 -углеводородом (этаном или этиленом) в двухсекционном Т-образном реакторе.

Эксперимент проводили в три этапа. На I этапе в первую секцию (подводящую трубку, с расположенной в ней разогретой электрическим током фехральной спиралью) подавали чистый азот. Одновременно во вторую секцию, перпендикулярно первому потоку, подавали газовую смесь C_2 -углеводорода и азота. В области смешения двух потоков, вблизи спирали, проходила конверсия углеводорода и полученные в ходе реакции продукты анализировали хроматографическим методом. На II этапе азот, подаваемый в первую секцию, заменяли смесью из метана и азота. При этом продолжали фиксировать изменения в составе выходящих углеводородов. На III этапе смесь, подаваемую во вторую секцию, заменяли чистым азотом и получали продукты, характерные для пиролиза метана на фехральной проволоке (рис. 1).

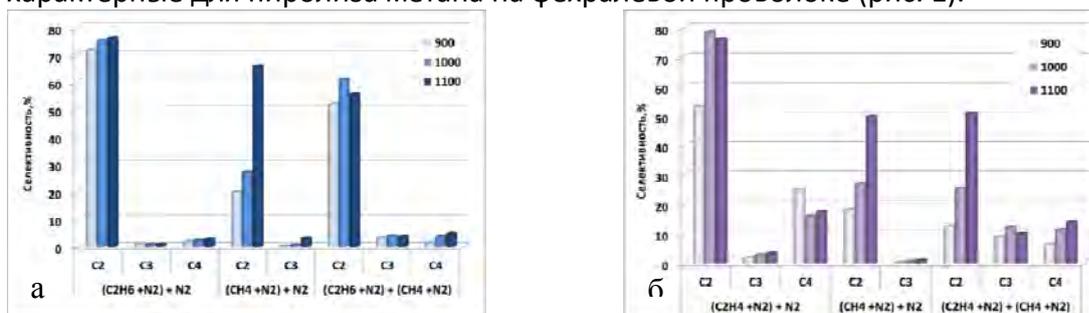


Рисунок 1. Влияние состава газовой смеси и температуры спирали на ассортимент продуктов реакции

В результате проделанных экспериментов установлены факты, которые можно интерпретировать как свидетельство взаимодействия полученных в ходе пиролиза метана радикалов с этаном и этиленом. Такими фактами являются уменьшение селективности по C_2 -углеводородам с одновременным увеличением селективности по C_3 - и C_4 -углеводородам при введении метана в газовую смесь, по сравнению с пиролизом чистого этана или этилена.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V. 46, проект V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8).

УД-24

Роль промежуточных фаз в управлении морфологией и пористой структурой силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11

Аглиуллин М.Р.¹, Файзуллин А.В.¹, Хайруллина З.Р.², Куватова Р.З.¹, Кутепов Б.И.¹

1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, Уфа

2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа
Maratradikovich@mail.ru

Силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-11 благодаря наличию одномерной канальной пористой структуры с размером пор $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ и кислотных центров “умеренной” силы является перспективной каталитической системой для гидроизомеризации высших n-парафинов C_{7+} , и изомеризации циклогексаноноксима в капролактам [1,2]. Однако, не смотря на значительное количество публикаций в области его синтеза и применения в указанных реакциях [2], все еще остается мало изученным механизм кристаллизации SAPO-11. Понимание механизма позволяет разработать способы синтеза SAPO-11 с заданными кислотными свойствами и характеристиками пористой структуры.

В данной работе изучена кристаллизация SAPO-11 из реакционного геля состава $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot 0.3SiO_2 \cdot 1.0$ (ди-n-пропиламин) в интервале температур от 140 до 180 °С. В качестве источника алюминия использовали его изопророксид.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР ^{27}Al - ^{31}P , КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Впервые показано, что в зависимости от температуры старения исходного силикоалюмофосфатного геля кристаллизация SAPO-11 может протекать через формирование промежуточной аморфной или кристаллической слоистой фазы, упорядоченной только в одной плоскости a-b. Показано, связь между свойствами формирующихся промежуточных фаз и морфологией и свойствами пористой структуры молекулярного сита SAPO-11. На основе полученных закономерностей впервые предложен способ синтеза SAPO-11 с микро-мезопористой структурой без применения порообразующих темплатов.

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-73-00007).

Литература:

[1] H. Deldari // Applied Catalysis A: General 293 (2005) 1-10.

[2] Puyam S. Singh et. al. // Applied Catalysis A: General 136 (1996) 249-263.



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СД-1 ÷ СД-13

СД-1

Кристаллизация силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-41 в присутствии диэтиламина

Аглиуллин М.Р.¹, Файзуллин А.В.¹, Хайруллина З.Р.²
Куватова Р.З.¹, Кутепов Б.И.¹

1 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, Уфа

2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа

Maratradikovich@mail.ru

Силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-41 благодаря наличию одномерной канальной структуры с размером пор $7.0 \times 4.3 \text{ \AA}$ привлекает значительный интерес в качестве перспективной каталитической системы для гидроизомеризации высших n-парафинов C_{7+} с целью получения высокооктановых компонентов бензина, низкозастывающих дизельных топлив и синтетических масел III и III+ группы [1]. Однако, одной из ключевых проблем в реализации указанных каталитических процессов на основе SAPO-41 является отсутствие надежных способов его получения.

В данной работе подробно изучена кристаллизация SAPO-41 из реакционного геля состава $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot 0.4SiO_2 \cdot 1.0(DEA) \cdot 50H_2O$, где в качестве темплата применялся диэтиламин (DEA). В качестве источника алюминия использовали псевдобемит.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР ^{27}Al - ^{31}P , сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Установлено, что предварительное старение геля при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить SAPO-41 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности близкой к 100 % в присутствии DEA. Показано, что SAPO-41, полученный на основе DEA, обладает удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} \sim 247 \text{ м}^2/\text{г}$ и суммарной кислотностью по ТПД $NH_3 \sim 650 \text{ мкмоль/г}$. Показана высокая активность и селективность SAPO-41 в гидроизомеризации n-гексадекана.

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке гранта Республики Башкортостан для молодых ученых 2019 г.

Литература:

[1] Rekha Yadav et. al. Applied Catalysis A: General 481 (2014) 143-160.

СД-2

Каталитические системы на основе пероксополиоксовольфраматов для реакций получения карбоновых кислот окислением α -алкенов

Бердникова П.В., Селиванова Н.В., Пай З.П.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
polina@catalysis.ru

Монокарбоновые кислоты C_7 , C_9 , и C_{11} , а также их производные находят широкое применение в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, агрохимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной [1].

Одним из перспективных методов получения алифатических монокарбоновых кислот является каталитическое окисление α -алкенов (C_8 , C_{10} , C_{12}) – дешевых крупнотоннажных продуктов нефтехимии, получаемых в результате высокотемпературной олигомеризации этилена. Так, например, производство линейных α -олефинов (фракции C_8 , C_{10} , C_8 - C_{10}) освоено на ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Республика Татарстан, г. Нижнекамск) [2].

В настоящее время средний уровень конверсии нефтяного сырья в более ценные продукты переработки по НПЗ России составляет 71-72 % (Европа – 80 %, Северная Америка – 95 %). В связи с этим актуальным является разработка принципиально новых конкурентоспособных на мировом рынке отечественных технологий глубокой переработки углеводородного сырья и в первую очередь с применением катализаторов [3].

Эффективными катализаторами окисления органических соединений могут выступать бифункциональные системы на основе пероксокомплексов вольфрама $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, совмещающих функции катализаторов окисления и межфазного переноса. В сочетании с четвертичными аммониевыми катионами Q^+ они позволяют осуществлять окисление органических веществ с использованием в качестве окислителя водного раствора пероксида водорода. Тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ может быть получен в системах $H_2O_2 - H_3PO_4 - Na_2WO_4$ и $H_3PW_{12}O_{40} - H_2O_2$. В данной работе были проведены исследования по синтезу активного пероксовольфрамата $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ с использованием предшественника - оксометаллата структуры Доусона $H_6P_2W_{18}O_{62}$ [4].

В целом, работе продемонстрирована эффективность использования $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ (где Q^+ - $[Bu^*_4N]^+$, $[MeOct^*_3N]^+$, $[C_5H_5NCet^*_n]^+$) в реакциях каталитического окисления 30 %-ным раствором пероксида водорода α -алкенов с целью получения соответствующих алифатических монокарбоновых кислот (гептановой, нонановой и ундекановой) с выходами 86-97 %.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00202 А.

Литература:

- [1] Kubitschke J. Carboxylic Acids, Aliphatic // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH: Weinheim, 2014.
- [2] Техническая спецификация «Фракции α -олефинов C_8 , C_{10} , C_8 - C_{10} » [Электронный ресурс]. – <http://www.nknh.ru/products/alpha-olefins-fractions/alpha-olefins-c8-c10-fraction/>.
- [3] Арутюнян Г., Борисов Д., Белоглазова О. // Нефтегазовая вертикаль. 2015. № 6. С. 34.
- [4] Dawson B. // Acta Cryst. 1953. V.6. P. 113.

СД-3

Совместная гидроизодепарафинизация керосиновой фракции и продуктов гидрокрекинга технического рапсового масла

Битиев Г.В.¹, Минаев А.К.¹, Красильникова Л.А.¹, Гуляева Л.А.¹, Ишутенко Д.И.²

1 – АО «Всероссийский институт по переработке нефти», Москва

2 – ФГБОУ «Самарский государственный технический университет», Самара

E-mail: bitievqv@vniinp.ru

В рамках политики ужесточения контроля эмиссии парниковых газов в ближайшем будущем ожидается введение квот на выбросы углекислого газа для авиакомпаний. По причине нулевого «углеродного следа» продуктов переработки растительного сырья перспективным способом снижения уровня выбросов углекислого газа авиационным транспортом является использование при производстве авиакеросина компонентов растительного происхождения, в частности, технических растительных масел.

В данной работе представлены результаты совместной гидроизодепарафинизации прямогонного керосина (80 % об.) и продуктов гидрокрекинга технического рапсового масла, содержащих алканы C_{12} - C_{18} преимущественно нормального строения (20 % об.).

Наличие *n*-парафинов, образующихся в ходе гидродеоксигенации и гидрокрекинга рапсового масла, обуславливает необходимость проведения гидроизодепарафинизации для достижения требуемой температуры начала кристаллизации авиакеросина (не выше -55 °С).

В процессе проведения экспериментов использовался цеолитсодержащий катализатор гидроизодепарафинизации с использованием гидрирующих металлов Ni и Mo. Данный катализатор был загружен совместно с промышленным $CoMo/Al_2O_3$ катализатором гидроочистки. Загрузка катализаторов была следующей: 40 % катализатор гидроочистки, 50 % катализатор гидроизодепарафинизации, 10 % катализатор гидроочистки. Эксперименты производились на проточной установке с неподвижным слоем катализаторов в следующих условиях: давление 3-5 МПа, температура 260-340 °С, объемная скорость подачи сырья $1-2$ ч⁻¹, соотношении водород/сырье 600-800 н.об/об. Перед проведением опытов катализаторы гидроочистки и гидроизодепарафинизации подвергали сульфидированию прямогонным керосином с добавлением диметилдисульфида (ДМДС). Полученный гидрогенизат защелачивали и отгоняли продукты расщепления - бензиновые фракции.

В результате было установлено, что наибольший выход биоавиакеросина на уровне 94 % достигается в следующих условиях: температура 320 °С, давление 4 МПа, объемная скорость 2 ч⁻¹, соотношение водород/сырье 800 н.об/об. Полученный биоавиакеросин имел следующие характеристики: плотность 782 кг/м³, температура начала кристаллизации составила минус 58 °С.

Данная работа была выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 14.574.21.0139 от 26.09.2017 г. о предоставлении субсидии, уникальный идентификатор RFMEF157417X0139).

Синтез новых азопроизводных этаноллигнинов пихты и изучение их фотохимических свойств

Боровкова В.С.¹, Маляр Ю.Н.^{1,2}, Васильева Н.Ю.^{1,2}

1 – Институт цветных металлов и материаловедения СФУ, Красноярск

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: bing0015@mail.ru

Лигнин представляет собой природный полимер, содержащийся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях [1]. Органосольвентные лигнины считаются более чистыми, чем технические, отличаются небольшой молекулярной массой и достаточно узким молекулярно-массовым распределением [2].

В настоящей работе синтезировано четыре образца новых азопроизводных этаноллигнина пихты с помощью сульфаниловой кислоты и п-нитроанилина, а также изучены их фотохимические свойства при видимом и УФ-свете.

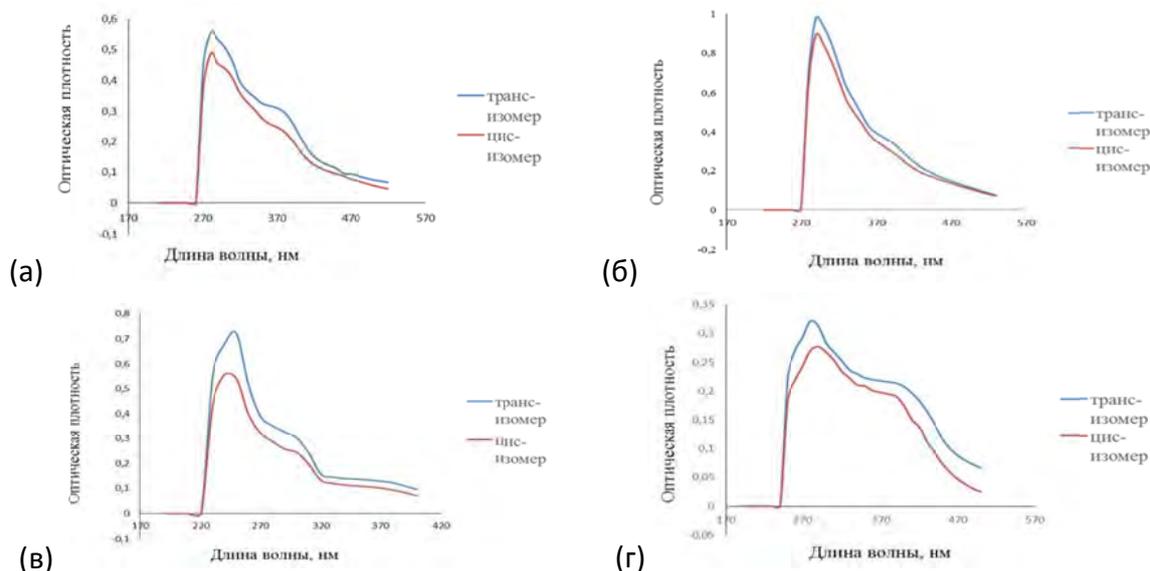


Рис. 1. Спектры поглощения: а) азотированный сульфаниловой кислотой этаноллигнин пихты в ДМСО; б) азотированный сульфаниловой кислотой сульфатированный этаноллигнин пихты в ДМСО; в) азотированный п-нитроанилином этаноллигнин пихты в ДМСО; г) азотированный п-нитроанилином сульфатированный этаноллигнин пихты в ДМСО

Для перевода соединения в транс-конфигурацию раствор облучали светом с длиной волны 470 нм в течение 1 мин. Для получения цис-изомера – 365 нм в течение 1 часа. Обратную изомеризацию провели в течение 2 мин при длине волны 470 нм. Строение и состав полученных азопроизводных этаноллигнина пихты изучены методами ГПХ, 2D ЯМР, ИК-спектроскопии.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке проекта РФФИ и Красноярского краевого фонда науки (проект № 18-43-243016 р_мол_а).

Литература:

- [1] R. P. Wool, "LIGNIN POLYMERS AND COMPOSITES," in *Bio-Based Polymers and Composites*, Elsevier, 2005, pp. 551-598.
- [2] A. Tolbert, H. Akinosho, R. Khunsupat, A. K. Naskar, and A. J. Ragauskas, "Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 8, no. 6, pp. 836-856, Nov. 2014.

СД-5

Влияние методов предобработки на состав активированной лигноцеллюлозы соломы пшеницы

Niphadkar P.S.¹, Bokade V.V.¹, Демидова Ю.С.², Симакова И.Л.², Devi N.¹, Dhepe P.¹

1 – CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

demidova@catalysis.ru

Растительные отходы, такие как солома риса, пшеницы и жмых, являются наиболее доступным возобновляемым сырьем первого поколения, абсолютно не конкурирующим с пищевыми растениями [1]. Для более полного извлечения компонентов плотноупакованной лигноцеллюлозы необходима ее предварительная активация. В работе проведен анализ влияния различных методов активации на содержание целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и зольного остатка соломы пшеницы (СП) (Индия, Махараштра).

Образец СП, измельченный и рассеянный на фракции <0.35 мм, 0.35-0.6 мм и 0.6-1 мм (1, 2, 3, соответственно, 4 – без размола) был активирован 3 методами: РК – разбавленной серной кислотой (150 °С, 50 мин), ПВ – парового взрыва (190 °С, 10 мин) и ПВЦ – парового взрыва с последующей обработкой NaOH (190/60 °С, 10/60 мин). Химический состав СП до и после активации анализировали по стандартной методике [2] (Табл. 1).

Табл. 1. Влияние методов активации на состав СП

Метод обработки, фракция	Целлюлоза (%)	Гемицеллюлоза (%)	Лигнин (%)	Зола (%)
Не обработан	35.50	25.06	21.20	15.80
ПВЦ1	51.58	1.54	18.49	27.95
ПВЦ2	52.86	2.04	19.61	30.91
ПВЦ3	48.10	0.97	24.14	29.21
ПВЦ4	45.92	3.59	27.56	31.19
ПВ1	45.66	1.01	20.04	29.07
ПВ2	46.72	0.21	19.59	30.10
ПВ3	42.67	0.11	21.60	31.24
ПВ4	39.20	2.37	29.86	30.31
РК1	45.97	1.81	23.17	31.51
РК2	47.14	2.42	21.52	32.12
РК3	45.37	1.26	22.95	29.24
РК4	39.34	3.00	24.56	33.51

Наибольшую эффективность демонстрирует метод ПВЦ. Для образца ПВЦ2 содержание целлюлозы возрастает с 35,5 % до 52,9 %. По-видимому, паровой взрыв облегчает сольюбилизацию гемицеллюлозы за счет разрыва ацетатных и уроновых боковых цепей, а щелочная обработка – степень гидролиза внутримолекулярных эфирных связей.

Благодарности: Работа поддержана грантом РФФИ No 18-53-45013 ИНД_а; грантом INT/RUS/RFBR/P-323 (Индия).

Литература:

[1] Hahn-Hagerdal B., Galbe M.F., Gorwa-Grausland M., Zacchi G.// Trends in Biotechnology. 2006. V. 24. P. 549.

[2] Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D.// Laboratory Analytical Procedure. 2008. V. 1617. P. 1.

СД-6

Сравнение состава моносахаров ряда растительных отходов и выявление наиболее эффективного сырья для получения левулиновой кислоты

Демидова Ю.С.¹, Симакова И.Л.¹, Bokade V.V.², Rissanen J.V.³, Мурзин Д.Ю.³

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India

3 – Åbo Akademi, Åbo/Turku, Finland

demidova@catalysis.ru

Переработка растительных отходов направлена на увеличение выхода ценных органических соединений. Одним из таких соединений, получаемых кислотным гидролизом глюкозы и ксилозы, содержащихся в растительном сырье, является левулиновая кислота (ЛК) [1], на базе которой синтезируют широкий спектр ценных соединений, например, γ -валеролактон (ГВЛ), применяемый в качестве топливных добавок.

В работе исследован количественный состав сахаров в образцах соломы пшеницы и опилок методом кислотного метанолиза с последующей дериватизацией силилирующими агентами для ГЖХ анализа. Метод выбран как наименее деструктивный, по сравнению с другими, например, с методом кислотного гидролиза, в ходе которого может происходить кислотная деструкция моносахаридов, что искажает результаты анализа [2]. Для проведения метанолиза к образцу биомассы (10 мг, сушеной) добавляли 2 мл раствора HCl/MeOH (безводного) (2М), выдерживали 5 ч при 100 °С, охлаждали до T_{комн} и нейтрализовали пиридином [3]. В качестве внутреннего стандарта использовали раствор сорбитола в MeOH (0,1 мг/мл) добавляемого после проведения метанолиза. Образец сравнения содержал равные количества моносахаров, осушенных в N₂ и обработанных MeOH, за исключением О-метилглюкуроновой кислоты (4-O-MeGlcA). Результаты в Табл. 1.

Табл. 1. Относительные количества моносахаридов в мольных % от общего содержания сахаров*

Образец	4-O-MeGlcA	Ara	Gal	GalA	Glc	GlcA	Man	Rha	Xyl
Березовые опилки	4,8	2,5	2,5	5,3	11,2	0,7	3,7	1,7	67,6
Осиновые опилки	3,1	9,0	9,1	4,3	15,0	0,6	33,9	1,1	23,6
Сосновые опилки	3,4	7,1	7,4	6,1	14,3	1	37	1	23,4
Солома пшеницы	1,7	9,5	2,5	1,4	14,4	1,2	1	1	68,2

*Обозначения: 4-O-MeGlcA – 4-О-метилглюкуроновая кислота (М.м. 208,166), Ara – арабиноза (М.м. 150,13), Gal – галактоза (М.м. 180,16), GalA – галактуроновая кислота (М.м. 194,1), Glc – глюкоза (М.м. 180,16), GlcA – глюкуроновая кислота (М.м. 194,1), Man – манноза (М.м. 180,16), Rha – рамноза (М.м. 164,16), Xyl – ксилоза (М.м. 150,13).

Установлено, что наибольшее относительное количество глюкозы содержится в осиновых опилках и соломе пшеницы, ксилозы – в березовых опилках и соломе пшеницы, Данные виды растительного сырья могут рассматриваться как наиболее перспективные для промышленного получения ЛК с целью последующего превращения в ГВЛ.

Благодарности: Работа поддержана грантом РФФИ No 18-53-45013 ИНД_а; грантом INT/RUS/RFBR/P-323 (Индия).

Литература:

[1] Chamnankid B., Ratanatawanate C., Faungnawakij K.// Chem. Eng. J. 2014. V. 258. P. 341.

[2] Bertaud F., Sundberg A., Holmbom B.// Carbohydrate Polymers. 2002. V. 48. P. 319.

[3] Sundberg A., Sundberg K., Lillandt C., Holmbom B.// Nord. Pulp Pap. Res. 1996.V. 41. P. 216.

Влияние методов предобработки на физико-химические параметры активированной лигноцеллюлозы соломы пшеницы

Bokade V.V.¹, Niphadkar P.S.¹, Демидова Ю.С.², Симакова И.Л.², Devi N.¹, Dhepe P.¹

1 – CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

demidova@catalysis.ru

Сельскохозяйственные отходы, такие как солома пшеницы (СП), содержащие большое количество целлюлозы, являются широко распространённым и в изобилии доступным возобновляемым растительным ресурсом. Ежегодно в мире производится около 1,3 млрд. тонн лигноцеллюлозы, представляя неисчерпаемый источник возобновляемого растительного углерода для получения биотоплива и ценных химических веществ [1].

Работа направлена на выяснение изменений, происходящих со структурой, морфологией и поверхностью лигноцеллюлозы в результате активации СП различными методами: разбавленной кислотой (РК), парового взрыва (ПВ), двухстадийного метода парового взрыва с последующей обработкой щелочью (ПВЩ). Для этого образцы СП до и после обработки были исследованы методами СЭМ, ИК-спектроскопии и РФА.

Согласно данным СЭМ исходная СП характеризуется компактной фибриллярной морфологией с высокоупорядоченными толстостенными клетками и волокнами, состоящими из параллельных полос, ограничивающих доступ к целлюлозе. Светлые участки на поверхности указывают на присутствие кремния, причем более светлые участки соответствуют большей концентрации кремния [2,3]. В отличие от исходного, образец, активированный методом ПВЩ, оказался с более разупорядоченной морфологией, характеризующейся расслоением, разрыхлением структуры и большей поверхностью волокон, что может быть связано с вымыванием компонентов клеточной стенки, главным образом гемицеллюлозы и лигнина. Такое разрыхление образца обеспечивает более полное извлечение целлюлозы. Методом ИК-спектроскопии установлено, что интенсивности всех п.п. существенно снижаются после активации СП, независимо от метода активации, свидетельствуя об удалении биохимических компонентов после активации. Например, снижение интенсивностей п.п. 2900-2930 см⁻¹, соответствующих колебаниям С-Н групп, связано с разрушением метильных и метиленовых групп целлюлозы. Исследование методом РФА показало, что метод парового взрыва с последующей обработкой щелочью позволяет увеличить индекс кристалличности, вероятно, за счет удаления аморфной части гемицеллюлозы и, соответственно, увеличения относительного количества кристаллической целлюлозы. Полученные результаты позволяют объяснить высокую эффективность применения метода ПВЩ по сравнению с ПВ и РК для активации СП, и рекомендовать его использование для активации других типов с/х отходов.

Благодарности: Работа поддержана грантом РФФИ No 18-53-45013 ИНД_а; грантом INT/RUS/RFBR/P-323 (Индия).

Литература:

- [1] Huber G.W., NSF, DOE, and American Chemical Society Workshop, Washington, DC, 2007.
- [2] Ludueña L., Fasce D., Alvarez V. A., Stefani P. M. // BioResources. 2011. V. 6. № 2. P. 1440.
- [3] Castoldi R., Correa V. G., de Moraes G. R., de Souza C. G., Bracht A., Peralta R. A., Peralta R. M.// Bioresource Technology. 2017. V. 224. P. 648.

Активность $\text{Mo(W)S}_2/\text{SBA-15}$ катализаторов в гидрообессеривании 4,6-диметилдбензотиофена

Коклюхин А.С.¹, Можаев А.В.¹, Никульшина М.С.¹, Шелдаисов-Мещеряков А.А.¹,
Никульшин П.А.^{1,2}

1 – Самарский государственный технический университет, 443100, Россия

2 – Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти,
111116, Москва, Россия

E-mail: koklyuhin@yandex.ru

Потребление ультрачистых моторных топлив продолжает возрастать, при этом наблюдается ухудшение качества перерабатываемого сырья из-за вовлечения в переработку фракции вторичных процессов [1]. Такие изменения химического состава сырья формируют более жесткие требования к катализаторам глубокой гидроочистки, при этом нагрузки на катализаторы будут только возрастать ввиду действующих и перспективных экологических стандартов. В последнее время все чаще внимание исследователей направлено на разработку смешанных MoW катализаторов гидроочистки, ввиду их более высокой каталитической активности [2]. Существенное влияние на активность катализаторов оказывают не только состав активной фазы, но и используемый носитель [3].

Целью данной работы являлось исследование влияния состава активной фазы и типа сульфидирования на физико-химические и каталитические свойства смешанных MoW/SBA-15 катализаторов в реакции гидродесульфуризации (ГДС) 4,6-диметилдбензотиофена (4,6-ДМДБТ).

Синтез Mo(W)/SBA-15 катализаторов осуществляли методом однократной пропитки по влагоемкости синтезированного SBA-15 раствором соответствующей гетерополикислоты (ГПК). В качестве прекурсоров использовали монометаллические $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и смешанную $\text{H}_4\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ ГПК структуры Кеггина. Кроме того, был синтезирован биметаллический MoW -образец, на основе смеси двух монометаллических ГПК в качестве образца сравнения.

Было установлено, что биметаллические MoW/SBA-15 катализаторы отличаются более высокой активностью в ГДС 4,6-ДМДБТ в сравнении с монометаллическими аналогами. При этом синергетический эффект проявляется в большей степени при использовании смешанного оксидного предшественника. Значения частоты оборотов на катализаторе $\text{Mo}_3\text{W}_9/\text{SBA-15}$ в два раза превосходят величины, полученные на изученных образцах сравнения, что указывает на формирование более активной смешанной сульфидной фазы MoWS_2 . Таким образом, использование смешанной ГПК $\text{H}_4[\text{SiMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$ в качестве оксидного предшественника и мезоструктурированного оксида кремния SBA-15 в качестве носителя, позволяет получить высокоактивный катализатор гидроочистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект № 14.586.21.0054 (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0054).

Литература:

[1] Babich, I.V.; Moulijn, J.A. // Fuel. 2003. V. 82 P. 607.

[2] Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Danot M., Harle V., Raybaud P. // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 322. P. 92.

[3] Tanimu A., Alhooshani K. // Energy & Fuels. 2019 № 3. V. 34. P. 2810.

Исследование фотоизомеризации синтезированных азопроизводных этаноллигнинов осины

Машкова Д.А.¹, Васильева Н.Ю.^{1,2}, Маляр Ю.Н.^{1,2}

1 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: dashash1997@mail.ru

Лигнин – это природные фенольные макромолекулы, которые присутствуют в стенках растительных клеток, состоящих из трех основных фенилпропановых единиц, являющихся производными ароматических спиртов: п-кумарилового, кониферилового и синапилового [1]. При этом лигнин в настоящее время является крупнотоннажным отходом деревообрабатывающей промышленности, утилизация которого является важнейшей задачей [2].

В настоящей работе с помощью п-нитроанилина и сульфаниловой кислоты впервые синтезированы азопроизводные этаноллигнина осины, а также исследована их фотоизомеризация при разных длинах волн.

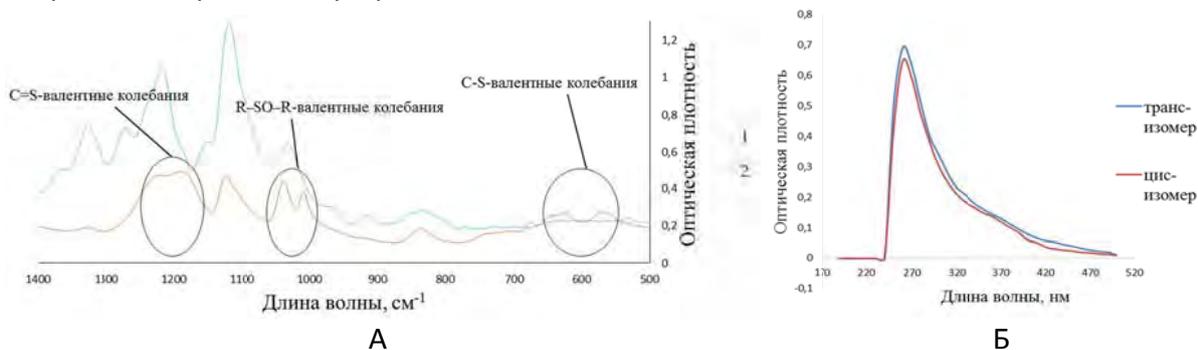


Рис. 1. А) ИК-спектр 1-исходный этаноллигнин осины; 2) азотированный сульфаниловой кислотой этаноллигнин осины

Б) Спектры поглощения: а) азотированный сульфаниловой кислотой этаноллигнин осины в ДМСО; б) азотированный сульфаниловой кислотой сульфатированный этаноллигнин осины в ДМСО

Методом ИК и ЯМР-спектроскопии установлено строение лигнина и расположение основных функциональных сульфо- и азо-групп. Установлено увеличение ММ полимеров пропорционально введенному количеству азогрупп.

Для перевода соединений в транс-конфигурацию раствор облучали светом с длиной волны 470 нм в течение 1 мин. Для получения цис-изомера – 365 нм в течение 1 часа. После провели обратную изомеризацию в течение 2 мин при длине волны 470 нм. В зависимости от вида лигнина наблюдаются разные пики поглощения. После проведения изомеризации высота максимума достигала начального значения.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке проекта РФФИ и Красноярского краевого фонда науки (проект № 18-43-243016 р_мол_а).

Литература:

- [1] G. Brunow and P. G. Brunow, "Methods to Reveal the Structure of Lignin", in *Lignin, Humic Substances and Coal*, A. Steinbüchel and M. Hofrichter, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 89–99.
- [2] J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, and D. Johnson, "Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin", *Pacific Northwest Natl. Lab.*, vol. II, no. October, p. 87, 2007.

Гидролиз-восстановление целлюлозы до сорбитола в присутствии Ru-содержащих катализаторов

Медведева Т.Б.¹, Громов Н.В.^{1,2}, Тимофеева М.Н.¹, Таран О.П.^{1,3}, Пармон В.Н.¹

1 – ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

3 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ, Красноярск

**tanmedvedeva@catalysis.ru*

Сорбитол является многоатомным спиртом, который широко применяется в пищевой и фармацевтической промышленности как сахарозаменитель (пищевая добавка E420), а также представляется перспективным химическим сырьем для промышленного производства широкого ряда ценных химических веществ. Перспективным направлением исследований в области производства сорбитола считается поиск путей его прямого одностадийного "one-pot" получения из целлюлозы, являющейся основным компонентом растительной биомассы, в присутствии твердых бифункциональных катализаторов, несущих кислотные (для гидролиза целлюлозы в глюкозу) и восстановительные (для превращения глюкозы в сорбитол) центры [1].

Целью данного исследования стала разработка твердых бифункциональных катализаторов на основе твердых кислотных носителей, с нанесенными частицами высокодисперсного Ru. В качестве носителей использовались углеродный материал Сибунит, цезиевые соли гетерополикислот (ГПК) и гетерополиоксометаллаты, закрепленные на оксиды ZrO_2 и Nb_2O_5 (катализаторы Ru/C, Ru/CсГПК, Ru-ГПК/ ZrO_2 и Ru-ГПК/ Nb_2O_5).

Разработанные бифункциональные катализаторы и кислотные носители исследованы рядом физико-химических методов анализа (ИК, адсорбция N_2 , ПЭМ, АЭС, РФЭС). Их каталитические свойства испытаны в автоклаве высокого давления при $180\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере H_2 (50 атм) и интенсивном перемешивании в течение 7 часов.

Анализ реакционных смесей методом ВЭЖХ показал, что носители окисленный Сибунит, CsГПК, ГПК/ ZrO_2 и ГПК/ Nb_2O_5 не активны в гидролизе-восстановлении целлюлозы. Основными продуктами были глюкоза и 5-гидроксиметилфурфурол. В присутствии всех бифункциональных Ru-содержащих катализаторов основным продуктом реакции является сорбитол. Выходы целевого продукта находятся в диапазоне 18-63%. Высокий выход сорбита можно объяснить синергетическим эффектом, обусловленным пространственной близостью кислотных и восстанавливающих центров на поверхностях Ru/C, Ru/CсГПК, Ru-ГПК/ ZrO_2 и Ru-ГПК/ Nb_2O_5 . Каталитические системы Ru/CсГПК более активны, чем Ru-ГПК/ ZrO_2 и Ru-ГПК/ Nb_2O_5 . Выход сорбита выше в присутствии катализаторов, содержащих 1% Ru, чем 3% Ru. Наилучший выход сорбита, равный 63% (селективность 94%), достигнут в присутствии катализатора 1% Ru/Cс $HSiW_{12}O_{40}$.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (18-33-01007).

Литература:

[1] Van Putten R.-J., et al. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources // Chemical Reviews. 2013. V. 113. N 3. P. 1499-1597.

СД-11

Исследование катализаторов $\text{Pd}_2\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы

Санду М.П.¹, Зуза Д.А.¹, Курзина И.А.¹, Громов Н.В.^{1,2}

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Mpsandu94@gmail.com

Глюконовая кислота широко используется в различных областях промышленности. В настоящее время глюконовую кислоту и её соли получают методом биотехнологии. Однако, данный метод обладает рядом недостатков: сложность отделения и низкая скорость образования целевого продукта, невозможность многократного использования ферментов, проблемы с утилизацией отходов. Альтернативным способом получения глюконовой кислоты, устраняющим данные недостатки, является аэробное окисление глюкозы в присутствии твердофазных катализаторов [1].

Приготовлены 2 образца катализатора методами совместной ($\text{PdBi}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и последовательной ($\text{Pd}-\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$) пропитки носителя с атомным соотношением $\text{Pd} : \text{Bi} = 2$. Суммарное содержание металлов на поверхности составило $\sim 2,6\%$. Сформированы мелкие частицы размером 2-18 нм с незначительным вкладом частиц большего размера (>30 нм). При исследовании поверхности катализатора методом ПЭМ с ЭДС было установлено, что частицы катализатора $\text{PdBi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ находятся в непосредственной близости друг с другом, что позволяет предположить образование биметаллических структур. Элементное картирование поверхности катализатора $\text{Pd}-\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$, показало, что образуются три типа частиц: смешанные биметаллические частицы $\text{Pd}-\text{Bi}$ и монометаллические частицы Pd и Bi .

Катализаторы испытаны в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту при различном мольном соотношении «глюкоза : катализатор». Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты каталитического эксперимента

Катализатор	$n_{\text{Гл}}/n_{\text{Pd}}$	$X_{\text{Гл}}, \%$	$S_{\text{ГлК-та}}, \%$	$Y_{\text{ГлКта}}, \%$
$\text{PdBi}/\text{Al}_2\text{O}_3$	600	100	83,0	83,0
	1900	100	95,5	95,5
	3800	95,2	81,1	76,8
$\text{Pd}-\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$	500	100	65,0	65,0
	1400	100	84,2	84,2
	2900	100	84,1	84,1

В ходе реакции также были обнаружены фруктоза и глюкаровая кислота – продукт дальнейшего окисления глюконовой кислоты. Высокие значения выхода и селективности достигнуты в присутствии катализатора $\text{PdBi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при мольном соотношении $n_{\text{Гл}}/n_{\text{Pd}} = 750$. Можно сделать предположение, что Bi в составе биметаллических частиц препятствует дезактивации катализатора в процессе реакции окисления глюкозы [2].

Благодарности:

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Литература:

[1] Comotti M., Pina C. D., Rossi M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. № 251. P. 89-92.

[2] Besson M., Lahmer F., Gallezot P., Fuertes P., Fleche G. // J. Catal. 1995. V. 152, № 1. P. 116-121.

Влияние высокотемпературной обработки сибунита на активность Ru-Cs/Sib катализаторов синтеза аммиака

Борисов В.А.^{1,2}, Федотова П.А.², Иост К.Н.¹, Темерев В.Л.¹,
Суровикин Ю.В.¹, Шляпин Д.А.¹

1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

2 – Омский государственный технический университет, Омск

E-mail: p-fedotova96@mail.ru

Синтез аммиака является одним из ключевых процессов в современной мировой промышленности. В данном производстве используют катализаторы на железе из-за низкой стоимости и доступности, но процесс идет при высокой температуре и давлении (500 °С и 30 МПа, соответственно). Использование нанесенного рутения вместо железа позволяет значительно снизить температуру (до 350 °С) и давление (до 8 МПа). В данной работе была подготовлена серия катализаторов Cs-Ru и Ba-Ru на Сибунитах с различной структурой пор и степенью графитизации для синтеза аммиака в мягких условиях (300-400 °С и 0,6 МПа). Целью исследования является влияния термомодификации Сибунита на структурные особенности носителя, характер взаимодействия щелочных и щелочноземельных металлов с рутением, а также активность и термическую стабильность нанесенных на Сибунит рутениевых катализаторов низкотемпературного синтеза аммиака.

В качестве носителя был использован графитоподобный углеродный мезопористый материал Сибунит, с удельной поверхностью 303 м²/г и размером гранул в диапазоне 0,4-0,8 мм.

Отношение I_D/I_G для носителей составили: Sib1400 – 1.69, Sib1600 – 1.92, Sib1800 – 1.89, Sib2000 – 1.65, соответственно. Исходя из результатов ПЭМ можно заключить, что частицы рутения значительно отличаются по размеру на Сибунитах обработанных при разных температурах, но незначительно отличаются при использовании одного и того же Сибунита с разными промоторами. Размер частиц рутения у образца 4%Ru-13.7%Ba/Sib1400 составляет 3 нм, а у 4%Ru-13.6%Cs/Sib1400 – 5 нм. По данным локального элементного анализа нескольких областей катализаторов содержание рутения в образцах 4%Ru-13.7%Ba/Sib1400, 4%Ru-13.6%Cs/Sib1400 и 4%Ru-13.7%Ba/Sib20 составляет порядка 4 мас. %, что близко к расчётному значению.

Удельная активность для Ba-4Ru/Сибунит-1400 и Cs-4Ru/Сибунит-1400 составили 6.51 и 7.05 ммоль NH₃/(г кат.*час), соответственно. Наихудшие результаты показали 1,08%Ru-Cs/Sib1600 и 1,08%Ru-Ba/Sib1600, их активность составила 5,23 и 4,83 ммоль NH₃/(г кат.*час).

Если сравнить величину потерь углерода в цезий содержащих катализаторах на основе носителя прокаленного при 1600-2200 °С с катализатором Ru-Cs/Сибунит-1400, то количество углерода, прореагировавшего с образованием метана снижается на 50-70 %. Вместе с тем, при сопоставлении образцов, содержащих цезий, в которых носитель был предварительно прокален при температурах 1600-2200 °С, с соответствующими немодифицированными системами, наблюдается противоречивый эффект возрастания количества потерь углерода, несмотря на стабилизирующее действие термообработки Сибунита.

Из данной работы можно сделать следующие выводы. Предварительная высокотемпературная обработка приводит к упорядочению структуры исходного углеродного носителя Сибунита. В результате предварительной графитизации удельная площадь поверхности снижается в 10 раз, но возрастает термическая стабильность, о чем свидетельствуют результаты ТГА в окислительной атмосфере. По данным ИК и ЭПР можно предположить, что в результате термомодификации Сибунита происходит взаимодействие азота с носителем. С ростом температуры предварительной обработки возрастает активность для всех образцов вне зависимости от используемого модификатора катализаторов. Так же с ростом температур высокотемпературной обработки Сибунита увеличивается термическая стабильность катализатора в восстановительной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-73-00255.

СД-13

Разработка катализаторов для процесса коксования гудрона

Чичкань А.С.^{1,2}, Дервянко Р.В.^{1,2}, Чесноков В.В.¹

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

E-mail: AlexCsh@yandex.ru

Одним из направлений совершенствования технологии глубокой переработки тяжелых углеводородных нефтяных остатков методом коксования является использование каталитических добавок, которые могут существенно влиять на выход легких дистиллятных фракций. Можно ожидать, что гетерогенные катализаторы на основе металлов подгруппы железа, активно воздействующие на пиролиз легких углеводородов, должны быть активными и при пиролизе тяжелых углеводородов и тем самым являться инструментом управления процессами коксования. Кроме того, известно, что никельсодержащие катализаторы широко используются в процессах обессеривания нефтяных продуктов.

При создании катализаторов для процесса коксования гудрона мы исходили из того, желательно использовать углеродные носители, так как они не будут увеличивать зольность получающегося нефтяного кокса. Исходя из ранее проводимых исследований [1,2], в настоящей работе методом пропитки были синтезированы Ni-Cu/Сибунит катализаторы и исследованы в реакции коксования гудрона при $T = 500$ °С. В исходном исследуемом гудроне КТ 1/1 содержание серы составляло 1,5 масс. %. В ходе экспериментов был проведен анализ газовой фазы, а после – анализ продуктов твердой фазы. При коксовании «чистого» гудрона в газовых пробах обнаружено высокое содержание серы, в отличие от газовых проб, анализируемых в опытах коксования гудрона при добавлении Ni-Cu/Сибунит катализатора (табл.).

Таблица. Концентрация серосодержащих продуктов в газовой фазе при коксовании «чистого» гудрона и при добавлении катализатора Ni-Cu/Сибунит

Коксование	Время опыта, ч	Содержание H ₂ S, об. %	Содержание COS, об. %
Без катализатора	1	0,18	0,06
	3	0,80	1,90
Ni-Cu/Сибунит	1	следы	0,09
	3	0,04	0,20

Анализ твердой фазы продуктов показал, что во время процесса коксования гудрона при добавлении катализатора Ni-Cu/Сибунит выделяющиеся серосодержащие продукты сульфидируют металлические компоненты, поэтому вначале коксования в газовой фазе концентрация H₂S и COS низкая, затем избыток сера в виде сероводорода и COS выделяется в газовую фазу.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ – проект № 17-73-30032.

Литература:

- [1] Чесноков В.В., Чичкань А.С., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 1. С. 67.
[2] Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 178.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	4
ПЛ-1 Ваганов Е.А., Пыжев А.И. Перспективы развития лесной биоэкономики в Сибири	5
ПЛ-2 Кузнецов Б.Н. Новые методы каталитической переработки древесного лигнина в химические продукты	6
ПЛ-4 Тарабанько В.Е. Переработка древесного сырья в малотоннажные химические продукты и биотоплива ...	7
ПЛ-5 Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Липин П.В., Плехова К.С. Реакции каталитического крекинга и переноса водорода при глубокой переработке углеводородного сырья.....	8
ПЛ-6 Яшник С.А. Перспективы функционализации метана на Si-содержащих цеолитах: Влияние структуры Si-центров на каталитические характеристики в водной и газовой средах	9
ПЛ-7 Яковлев В.А., Селищева С.А., Шилов И.Н., Смирнов А.А. Разработка катализаторов селективного гидрирования фурфурола	10
ПЛ-8 Кравцова Л.А. Реформы подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации и их последствия.....	11
ПЛ-9 Таран О.П. Бифункциональные катализаторы для процессов переработки растительных полисахаридов в ценные химические продукты	12
ПЛ-10 Будаева В.В., Кашеева Е.И., Скиба Е.А., Гисматулина Ю.А. Химическая и биотехнологическая переработка недревесного сырья	13
ПЛ-11 Лихолобов В.А. Функционализированный технический углерод в синтезе наноматериалов.....	14
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	15
УД-1 Громов Н.В., Медведева Т.Б., Родикова Ю.А., Жижина Е.Г., Таран О.П., Пармон В.Н. Гидролиз-окисление крахмала в муравьиную кислоту в присутствии твердых катализаторов на основе солей гетерополикислот	16
УД-2 Тарабанько Н.В., Тарабанько В.Е., Кухтецкий С.В., Таран О.П. О роли двойного электрического слоя во взаимодействии целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами в процессе гидролиза	17
УД-3 Болтенков В.В., Таран О.П., Яшник С.А., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. Исследование механизма пероксидного окисления метана на Si-содержащих цеолитах типа ZSM-5 при варьировании кислотности реакционной среды.....	18
УД-4 Казаченко А.С., Cabral C., Fongarland P., Кузнецов Б.Н., Djakovitch L. Окислительная аэробная деполимеризация крафт лигнина, этаноллигнина пихты и осины в щелочной среде	19
УД-5 Чикунов А.С., Шашков М.В., Мищенко Т.И., Таран О.П. Гидрогенолиз лигнина в среде сверхкритического этанола. Влияние природы лигнина, каталитически активного металла и восстановителя	20
УД-6 Левданский А.В., Кондрасенко А.А. Изучение этаноллигнинов пихты и осины методом 2D ЯМР	21
УД-7 Медведева Т.Б., Громов Н.В., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Таран О.П., Пармон В.Н. Гидролиз-гидрогенолиз целлюлозы в этилен- и 1,2-пропиленгликоли в присутствии каталитических систем на основе карбидов вольфрама (I)	22

УД-8	Шинкевич К.С., Субоч А.Н., Свинцицкий Д.А., Стонкус О.А., Подъячева О.Ю. Исследование активности и стабильности палладиевых катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки, в реакции разложения муравьиной кислоты.....	23
УД-9	Маляр Ю.Н., Васильева Н.Ю. Разработка метода сульфатирования древесных этаноллигнинов с использованием хлорсульфоновой кислоты.....	24
УД-10	Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Лавренев А.В. Влияние природы носителя катализаторов гидродеоксигенации на направления превращения триглицеридов жирных кислот.....	25
УД-11	Миронова Г.Ф., Скиба Е.А. Способы интенсификации технологии биоэтанола из шелухи овса.....	26
УД-12	Скрипников А.М., Яценкова О.В., Новикова С.А. Изучение каталитической активности и устойчивости твёрдых кислотных катализаторов в процессе гидролиза арабиногалактана лиственницы	27
УД-13	Сальников А.В., Яшник С.А., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Процесс окислительной каталитической очистки дизельных фракций от сера- и азотсодержащих соединений.....	28
УД-14	Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Таран О.П., Лавренев А.В., Кузнецов Б.Н. Гидрирование этаноллигнина древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола в присутствии сульфатированных катализаторов $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	29
УД-15	Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П. Получение углеводов моторных фракций из различного углеродсодержащего сырья.....	30
УД-16	Филиппов А.А., Нестеров Н.С., Чибиряев А.М., Мартянов О.Н. Эффективный способ гидродезоксигенации и восстановительной деароматизации компонентов биомассы под действием спиртов	31
УД-17	Сычев В.В., Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О.П. Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона.....	32
УД-18	Лашинская З.Н., Арзуманов С.С., Габриенко А.А., Степанов А.Г. Превращение пропана на цеолите Zn/H-BEA. Свойства Zn^{2+} и ZnO центров по данным MAS ЯМР in situ.....	33
УД-19	Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько Н.В. Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины в ванилин и целлюлозу.....	34
УД-20	Лутошкин М.А. Изучение реакции теломеризации 1,3-бутадиеном различных видов лигнинов с использованием метода ^{31}P -ЯМР спектроскопии.....	35
УД-21	Никитёнок А.В., Кузьмин А.О. Сернокислотное алкилирование изоалканов олефинами в системе серная кислота-ПАВ-углеводород.....	36
УД-22	Наумова С.А., Обухова А.В., Кузнецова Л.И. Структурные и каталитические свойства $\text{Pt/WO}_x/\text{ZrO}_2$, промотированного катионами лантана	37
УД-23	Сигаева С.С., Осипов А.Р., Аношкина Е.А., Темерев В.Л., Шляпин Д.А. Влияние температуры фехралевой спирали на взаимодействие метана и продуктов его пиролиза с C_2 -углеводородами.....	38
УД-24	Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хайруллина З.Р., Куватова Р.З., Кутепов Б.И. Роль промежуточных фаз в управлении морфологией и пористой структурой силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11	39

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	40
СД-1 Аглиуллин М.Р. , Файзуллин А.В., Хайруллина З.Р. Куватова Р.З., Кутепов Б.И. Кристаллизация силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-41 в присутствии диэтиламина	41
СД-2 Бердникова П.В. , Селиванова Н.В., Пай З.П. Каталитические системы на основе пероксополиоксвольфраматов для реакций получения карбоновых кислот окислением α -алкенов	42
СД-3 Битиев Г.В. , Минаев А.К., Красильникова Л.А., Гуляева Л.А., Ишутенко Д.И. Совместная гидроизодепарафинизация керосиновой фракции и продуктов гидрокрекинга технического рапсового масла	43
СД-4 Боровкова В.С. , Маляр Ю.Н., Васильева Н.Ю. Синтез новых азопроизводных этаноллигнинов пихты и изучение их фотохимических свойств	44
СД-5 Niphadkar P.S., Vokade V.V., Демидова Ю.С. , Симакова И.Л., Devi N., Dhepe P. Влияние методов предобработки на состав активированной лигноцеллюлозы соломы пшеницы	45
СД-6 Демидова Ю.С. , Симакова И.Л., Vokade V.V., Rissanen J.V., Мурзин Д.Ю. Сравнение состава моносахаров ряда растительных отходов и выявление наиболее эффективного сырья для получения левулиновой кислоты	46
СД-7 Vokade V.V., Niphadkar P.S., Демидова Ю.С. , Симакова И.Л., Devi N., Dhepe P. Влияние методов предобработки на физико-химические параметры активированной лигноцеллюлозы соломы пшеницы	47
СД-8 Коклюхин А.С. , Можаяев А.В., Никульшина М.С., Шелдаисов-Мещеряков А.А., Никульшин П.А. Активность $Mo(W)S_2/SBA-15$ катализаторов в гидрообессеривании 4,6-диметилдибензотиофена	48
СД-9 Машкова Д.А. , Васильева Н.Ю., Маляр Ю.Н. Исследование фотоизомеризации синтезированных азопроизводных этаноллигнинов осины	49
СД-10 Медведева Т.Б. , Громов Н.В., Тимофеева М.Н., Таран О.П., Пармон В.Н. Гидролиз-восстановление целлюлозы до сорбитола в присутствии Ru-содержащих катализаторов	50
СД-11 Санду М.П. , Зуза Д.А., Курзина И.А., Громов Н.В. Исследование катализаторов Pd_2Vi/Al_2O_3 в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы	51
СД-12 Борисов В.А., Федотова П.А. , Иост К.Н., Темерев В.Л., Суровикин Ю.В., Шляпин Д.А. Влияние высокотемпературной обработки сибунита на активность Ru-Cs/Sib катализаторов синтеза аммиака	52
СД-13 Чичкань А.С. , Деревянко Р.В., Чесноков В.В. Разработка катализаторов для процесса коксования гудрона	53
Содержание	54

Научное издание

Школа молодых учёных
НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И БИОМАССЫ

Сборник тезисов

Под общей редакцией академика В.Н. Пармона, д.х.н. О.П. Таран

Тезисы докладов опубликованы в представленном авторами виде,
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель	Суворова М.С.
Компьютерная обработка	Цыганкова Н.А., Спиридонов А.А.
Обложка	Богуш О.С.

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>
E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-67-71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15
Объём: 2 Мб. Подписано к размещению: 27.09.2019.
Адрес размещения:

<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2019/cat-proc-biomass-2019.pdf>

Системные требования: i486; Adobe Reader (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-27-5



<http://www.catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2019/cat-proc-biomass-2019.pdf>

