



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

# “Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы”

9-12 ноября 2020 г.

**СБОРНИК  
ТЕЗИСОВ**



Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Российский научный фонд

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

## **Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы**

**Четвёртая школа молодых учёных**

9 – 12 ноября 2020 г.

Красноярск, Россия

# **Сборник тезисов**

Новосибирск  
2020

УДК 544.47  
ББК Л54 + Л292  
Н 766

Н 766 **Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы.** Четвёртая школа молодых учёных [Электронный ресурс] : сборник тезисов докладов, 9-12 ноября 2020 г., Красноярск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2020.  
<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2020/cat-proc-biomass-2020.pdf>  
ISBN 978-5-906376-30-5

В надзаг.:

*Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»*

*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 изучение новых каталитических процессов переработки сырья;
- применение физических воздействий для переработки сырья;
- использование физических методов для изучения катализаторов и процессов переработки сырья;
- разработку технологических основ процессов глубокой переработки органического сырья и др.



УДК 544.47  
ББК Л54 + Л292

ISBN 978-5-906376-30-5

© Институт катализа СО РАН, 2020  
© ФИЦ КНЦ СО РАН, 2020

## Организаторы школы

- ФИЦ «Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН»
- Сибирский федеральный университет
- ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения 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 (45 минут), устные доклады молодых учёных (15 минут), а также стендовую сессию. Язык конференции - русский.

## Научный руководитель школы

академик **Валентин Николаевич Пармон**  
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

## Научный комитет

Председатель: **Таран Оксана Павловна**  
д.х.н., профессор РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

### **Анаников Валентин Павлович**

академик РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

### **Водянкина Ольга Владимировна**

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

### **Восмериков Александр Владимирович**

д.х.н., профессор, Институт химии нефти СО РАН, Томск

### **Иванов Андрей Викторович**

д.х.н., Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, Иркутск

### **Лихолобов Владимир Александрович**

чл.-корр. РАН, ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

### **Максимов Антон Львович**

чл.-корр. РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

### **Павлов Игорь Николаевич**

д.б.н., профессор, Институт леса им. В.Н.Сукачева СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

### **Шишацкая Екатерина Игоревна**

д.б.н., профессор РАН, Институт биофизики СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

### **Яковлев Вадим Анатольевич**

д.х.н., ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

## **Организационный комитет**

**Председатель: Таран Оксана Павловна**

д.х.н., профессор РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

**Громов Николай Владимирович**

к.х.н., н.с., ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

**Зайцева Юлия Николаевна**

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

**Маляр Юрий Николаевич**

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

**Казаченко Александр Сергеевич**

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

**Левданский Александр Владимирович**

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

**Боровкова Валентина Сергеевна**

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



**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ**

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

# **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**

## **ПЛ-1 ÷ ПЛ-10**

## Прогресс в развитии универсальной теории катализа

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Российская академия наук,  
Ленинский проспект 47, Москва

<http://AnanikovLab.ru>

E-mail: [val@ioc.ac.ru](mailto:val@ioc.ac.ru)

Выдающийся российский ученый в области катализа, Алексей Александрович Баландин, в 30-60-е гг. двадцатого века проводил исследования по созданию универсальной теории катализа и сумел предвидеть многие направления развития каталитической науки [1]. Теория Баландина была направлена на понимание механизмов гетерогенных каталитических реакций и выяснение роли стерических и электронных факторов. Проницательные идеи Баландина существенно опередили свое время, однако доступные тогда приборные физико-химические методы исследования не позволяли провести соответствующую экспериментальную проверку.

Быстрое развитие электронной микроскопии, микрореакторных технологий, моделирования наноструктур и спектральные мониторинги каталитических процессов в наши дни подняли механистические исследования на принципиально новый уровень. Работы по созданию универсальной теории катализа получили новый импульс и развиваются в русле представлений о динамической природе катализа [2,3].

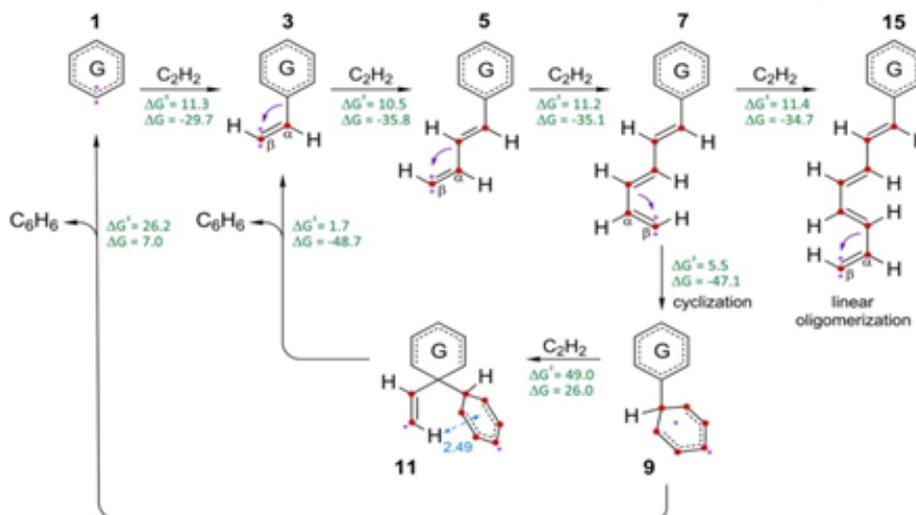


Рисунок 1. Карбокатализ в реакции тримеризации ацетилена [4].

В настоящем докладе будут рассмотрены современные механистические исследования каталитических процессов и актуальное состояние в области динамического катализа на металлических и углеродных центрах (рис. 1) [4], а также исследования каталитических реакций в жидкофазных системах [5]. Особое внимание будет уделяться вопросам взаимосвязи гомогенного и гетерогенного катализа и применению никелевых катализаторов в органическом синтезе.

**Благодарность.** Исследования никель-катализируемых превращений выполнены при поддержке гранта РНФ 19-13-00460.

### Литература

- [1] Balandin A. A. *Adv. Catal.* **1969**, *19*, 1.
- [2] Polynski M.V., Ananikov V.P., *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 3991-4005.
- [3] Kashin A. S., Degtyareva E. S., Eremin D. B., Ananikov V. P., *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 2936.
- [4] Gordeev E.G., Pentsak E.O., Ananikov V.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 8, 3784-3796.
- [5] Kashin A.S., Ananikov V.P., *Nature Rev. Chem.*, **2019**, *3*, 624-637

## Пеноуглерод: методы синтеза и перспективы использования в качестве адсорбента и носителя катализаторов

Бельская О.Б.<sup>1</sup>, Райская Е.А.<sup>1</sup>, Лихолобов В.А.<sup>2</sup>

1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail: [obelska@ihcp.ru](mailto:obelska@ihcp.ru)

Углеродные пены являются одним из перспективных материалов, поскольку они сочетают в себе присущую углероду в отсутствие воздуха высокую термическую и химическую стойкость, и, благодаря «ажурности» трёхмерной структуры, низкую плотность, высокую внешнюю поверхность и низкое сопротивление движению высокоскоростного газового потока. Такие свойства определяют широкую сферу использования углеродных пен и инициируют развитие новых методов их получения. 3D структура, текстура и свойства углеродных пен существенно зависят от природы прекурсоров, в качестве которых, как правило, используются каменноугольный пек, целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы, термореактивные полимеры, полиуретановые, фурфурольные, фенольные и другие смолы.

В настоящей лекции будут рассмотрены результаты исследований, связанные как с синтезом углеродных материалов с морфологией пены, так и выяснением особенностей их строения. Будет сделан акцент на способе получения углеродной пены с ячеистой структурой с использованием в качестве сырья углеводородных газов. Данный подход, включающий пиролиз пропан-бутановой смеси с последующим вспениванием жидких продуктов пиролиза, можно рассматривать как перспективное направление рациональной переработки легких углеводородных газов. В зависимости от условий пиролиза и природы газовой среды вспенивания возможно варьирование выхода и состава жидких продуктов пиролиза и получение пены с закрыто- (в среде инертного газа) и открыто-ячеистой (на воздухе) структурой. Будут рассмотрены особенности строения и возможности модифицирования данного материала, а также направления его использования в качестве адсорбента углеводородов и носителя палладиевых катализаторов.

**Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).**

### Литература:

- [1] Stojanovska E., Calisir M.D., Ozturk N.D., Kilic A. // Composites Science and Engineering. 2019. P. 43
- [2] Inagaki M, Qiu J., Guo Q. // Carbon. 2015. V. 87. P. 128.
- [3] Бельская О.Б., Райская Е.А., Кривонос О.И., Тренихин М.В., Лихолобов В.А. // Доклады российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 492-493. С. 50.

## Селективное окисление молекул-платформ и продуктов их переработки на металлсодержащих катализаторах

Водянкина О.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск*

*E-mail: [vodyankina\\_o@mail.ru](mailto:vodyankina_o@mail.ru)*

Принимая во внимание то, что развитие современных промышленных технологий связано с ужесточением экологических требований, наряду с экономичностью и высоким уровнем качества, разработка новых каталитических систем и новых подходов к их эксплуатации является краеугольным камнем в развитии химической промышленности и смежных отраслей. В настоящее время переработка биовозобновляемого сырья в биотопливо и ценные продукты, а именно бифункциональные карбонильные / карбоксильные соединения, используемые для создания биополимеров, фармацевтических препаратов и т.д., стала одним из важнейших направлений развития гетерогенного катализа.

В настоящей лекции обсуждаются современные результаты в области синтеза ценных продуктов окислительным превращением глицерина, 5-гидроксиметилфурфурола и 1,2-пропандиола с использованием гетерогенных каталитических систем. Наряду с уже традиционными катализаторами на основе золота и биметаллических наночастиц Au-Pt, будут рассмотрены катализаторы на основе оксидов переходных металлов и их композиций. В лекции также представлены тенденции развития каталитических систем, позволяющих получать бифункциональные карбонильные / карбоксильные соединения, в том числе системы на основе металлоорганических каркасных полимеров (МОКП) с иммобилизованными окислительно-восстановительными активными центрами, включающими кластеры благородных металлов или биметаллических систем. Разработка таких каталитических материалов в настоящее время привлекает все большее внимание научного сообщества.

В лекции будет представлен ряд перспективных подходов в области каталитической окислительной конверсии глицерина, пропиленгликоля и др. с использованием в том числе гибридных катализаторов на основе металлоорганических координационных полимеров с иммобилизованными наночастицами металлов и т.п. Также будут представлены новые экспериментальные результаты в области управления свойствами катализаторов типа МОКП UiO-66 путем введения модифицирующих заместителей различной природы в структуру лиганда – терефталевой кислоты, исследованных в процессе селективного окисления пропиленгликоля.

### **Благодарности:**

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

## ОxFA-процесс как способ вовлечения возобновляемого растительного и микробиального сырья в энергетику

Громов Н.В.<sup>1,2\*</sup>, Медведева Т.Б.<sup>1</sup>, Тимофеева М.Н.<sup>1,2</sup>, Жижина Е.Г.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,3</sup>,  
Пармон В.Н.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

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

\* E-mail: [gromov@catalysis.ru](mailto:gromov@catalysis.ru)

Значительное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека, вызванное интенсивным использованием в промышленности и энергетике традиционных, постепенно истощающихся ископаемых углеводородов делает неизбежным поиск альтернативных возобновляемых источников сырья для промышленности и энергетики а также новых подходов к их переработке. Растительная и/или микробиальная биомасса представляется одним из наиболее перспективных источников такого сырья для получения ценных химических соединений для энергетических приложений, среди которых особо можно выделить муравьиную кислоту (МК) [1, 2].

Муравьиная кислота привлекает все больше внимания как перспективный источник водорода (53 г H<sub>2</sub> на литр МК). Основным преимуществом муравьиной кислоты перед молекулярным водородом является простота и безопасность ее хранения и транспортировки. К настоящему времени уже предложены способы замещения молекулярного водорода муравьиной кислотой в процессах производства биотоплив.

Согласно литературным данным, наиболее перспективным способом получения МК из растительной и микробиальной биомассы представляется ОxFA-процесс, т.е. окисление альтернативных видов сырья молекулярным кислородом в присутствии бифункциональных гетерополикислотных катализаторов (ГПК), например H<sub>3+x</sub>PMo<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub> (где x = 1, 2, 5) [1, 2]. Бифункциональные катализаторы ГПК представляются высоко перспективными из-за их высокой кислотности по Бренстеду и высокого окислительного потенциала. Кроме того, ГПК относятся к каталитическим системам, отвечающим принципам «зеленой химии». В настоящее время выход целевого соединения в ходе ОxFA-переработки растительной и/или микробиальной биомассы может достигать 85%.

В докладе будут освещены вопросы истории ОxFA-процесса, фундаментальные достижения зарубежных и российских коллективов в области его становления и развития, а также затронуты вопросы его практического внедрения.

### **Благодарности:**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (пр. 20-03-00263).

### **Литература:**

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

[2] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Yu.A., et al. RSC Advances. 2020. V.10. N48. P.28856-28864

**Суперосновный катализ химии ацетилена и его синтетических аналогов:  
новые страницы**

Иванов А.В.

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск*

*E-mail: [ivanov@irioch.irk.ru](mailto:ivanov@irioch.irk.ru)*

ПЛ

**Дисперсные системы в переработке тяжёлого углеродсодержащего сырья**

Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: [max@ips.ac.ru](mailto:max@ips.ac.ru)*

ПЛ

**Современные достижения геномики, микробиологии и биотехнологии  
для развития биоэкономики замкнутого цикла**

Павлов И.Н.

*Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

*E-mail: [forester24@ksc.krasn.ru](mailto:forester24@ksc.krasn.ru)*

## О роли двойного электрического слоя в катализе твёрдыми электролитами

Тарабанько Н.В.<sup>1</sup>, Тарабанько В.Е.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>

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

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail: [tarabanko.nv@icct.krasn.ru](mailto:tarabanko.nv@icct.krasn.ru)

Твёрдые кислотные катализаторы привлекают большое внимание исследователей благодаря возможности их лёгкого отделения от продуктов по сравнению с гомогенными растворами кислот, поскольку последние часто попадают в отходы. Особое внимание уделяется процессам в среде воды – наиболее экологически благоприятного растворителя [1]. Образование двойного электрического слоя (ДЭС) вследствие диссоциации поверхностных функциональных групп в воде является достаточно известным явлением (в частности ответственным за ионную селективность ионитовых мембран [2]), но на возможную роль ДЭС в катализе до недавнего времени не обращали внимания.

Ранее в нашем теоретическом исследовании возможной роли ДЭС в гидролизе твёрдой целлюлозы с помощью твёрдых кислотных катализаторов было показано, что протоны диффузного слоя могут достигать концентрации порядка 0,1 моль/л на расстоянии около нанометра от поверхности катализатора (что соответствует промышленному гидролизу целлюлозы растворами кислот). Кроме того, диффузные протоны протонируют целлюлозу, сообщая ей положительный заряд, который притягивается к полианиону кислоты. В случае сильноокислого катализатора энергия такого притяжения достаточна, чтобы преодолеть энергию теплового движения и достичь постоянного пребывания целлюлозы в концентрированном слое протонов [3].

Мы полагаем, что диффузный слой противоионов может обладать каталитической активностью также в отношении растворённых реагентов [4]. Известно спектроскопическое исследование сульфокислотной мембраны «Nafion», показывающее полную диссоциацию кислых групп при смачивании мембраны водой [5], что служит предпосылкой для катализа с помощью такой твёрдой кислоты в водной среде исключительно за счёт диффузных протонов. Ионы ДЭС можно рассмотреть как иммобилизованный катализатор, в котором иммобилизация активных центров обеспечивается электростатической силой. Поскольку активные центры при этом находятся в истинном растворе, можно ожидать от них каталитической активности и селективности, соизмеримых с таковыми для гомогенных катализаторов. При этом данные преимущества гомогенных систем совмещены с характерной для гетерогенных катализаторов простотой отделения от продуктов реакции.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310219-4).

### Литература:

- [1] Liu F., Huang K., Zheng A., Xiao F.-S., Dai S.// ACS Catalysis. 2018. Т. 8. С. 372.
- [2] Faucher S.J., Aluru N.R., Bazant M.Z., et al// J. Phys. Chem. C. 2019. Т. 123. С. 21309.
- [3] Tarabanko N., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P.// ChemPhysChem. 2019. Т. 20. С. 706.
- [4] Tarabanko N., Tarabanko V.E., Taran O.P.// ChemPhysChem. 2020. Т. 21. С. 1925.
- [5] Iwamoto R., Oguro K., Sato M., Iseki Y.// J. Phys. Chem. B. 2002. Т. 106. С. 6973.

ПЛ

**Биоинженерия высокомолекулярных соединений микробиологического происхождения**

Шишацкая Е.И.

*Институт биофизики СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

*E-mail: [EShishatskaya@sfu-kras.ru](mailto:EShishatskaya@sfu-kras.ru)*

## Каталитические подходы переработки растительной биомассы

Яковлев В.А.<sup>1,2</sup>, Алексеева М.В.<sup>1,2</sup>, Кукушкин Р.Г.<sup>1</sup>, Елецкий П.М.<sup>1</sup>, Шинкевич К.С.<sup>1</sup>,  
Смирнов А.А.<sup>1</sup>, Селищева С.А.<sup>1</sup>, Заикина О.О.<sup>1</sup>, Сухоруков Д.А.<sup>1,2</sup>

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

*E-mail: [yakovlev@catalysis.ru](mailto:yakovlev@catalysis.ru)*

В последние десятилетия наметилась большая необходимость в расширении ресурсной базы топливно-энергетического комплекса и химической промышленности РФ за счет ориентации на технологии переработки возобновляемого биосырья. Данный аспект обусловлен постепенным ужесточением экологических требований, ростом цен на нефтепродукты и истощением сырьевых запасов традиционных энергоносителей, которые в основном покрывают нужды ключевых секторов промышленности и обеспечивают экономическую платформу страны. Кроме того, согласно «Зеленой сделке», утвержденной в декабре 2019 года Европейским Союзом, в скором времени ожидается введение импортной пошлины на углерод (Border Carbon Adjustment, BCA), что направлено на защиту европейских производителей от более дешевого импорта энергоносителей из стран с менее строгой климатической политикой. Подобные тенденции напрямую коснутся экспорта нефтепродуктов из России в страны ЕС, и отечественные нефтеперерабатывающие компании будут вынуждены ориентировать часть своих производственных мощностей на получение биотоплив, что переходит в разряд первоочередных задач топливно-энергетического комплекса РФ.

В докладе будут освещены последние результаты в области исследования каталитических гидропроцессов, которые играют ключевую роль при получении компонентов биотоплив из различных природных оксигенатов, в том числе отходов биологического происхождения. Так, будут обсуждаться:

- каталитическая гидроконверсия лигноцеллюлозной бионефти;
- гидрообработка продуктов пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений и их модельных соединений;
- гидроконверсия липидного сырья в изомеризованные алканы;
- получение высокооктановых добавок из продуктов гидролиза гемицеллюлозы на примере селективного гидрирования фурфурола в ценные производные, такие как 2-метилфуран, фурфуриловый спирт и др.

Акцент в докладе будет сделан на особенностях проведения указанных гидропроцессов, а также на последних достижениях в области разработки соответствующих типов гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Mo, Co, W, Cr и др.), их стабильности и корреляции между структурой катализатора и каталитическим действием.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ, грант №17-73-30032).



**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ**

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**УД-1 ÷ УД-31**

## Катализаторы изодепарафинизации дизельного топлива на основе цеолита ZSM-23 и неблагородных металлов

Богомолова Т.С.<sup>1</sup>, Смирнова М.Ю.<sup>1</sup>, Климов О.В.<sup>1,2</sup>, Носков А.С.<sup>1,2</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: [bts@catalysis.ru](mailto:bts@catalysis.ru)

Климатические условия на территории России и развитие Севера обуславливают высокий спрос на сорта топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками. Для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива (ДТ) на нефтеперерабатывающих заводах используются два основных процесса: депарафинизация (Д) и изодепарафинизация (ИД).

Действие катализаторов Д, включающих неблагородные металлы и двумерный цеолит, основана на удалении н-парафинов за счет протекания реакций крекинга. В то время как катализаторы ИД, содержащие благородный металл и одномерный среднепористый цеолит, обеспечивают получение низкозастывающего ДТ с более высоким выходом посредством изомеризации соединений нормального строения.

В данной работе предпринята попытка объединить в одной каталитической системе преимущества NiMoS нанесенного компонента, имеющего по сравнению с благородными металлами более низкую стоимость и чувствительность к каталитическим ядам, с более высокой селективностью катализаторов ИД, обеспечиваемой геометрией каналов одномерного цеолита ZSM-23.

В ходе работы варьировали источник Mo, Ni/Mo отношение и концентрацию нанесенного компонента, условия термообработки, а также кислотную функцию посредством изменения ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе и Si/Al в цеолите. Каталитические свойства оценивали в превращении модельного сырья, содержащего н-декан, а также добавки ДМДС и анилина, которые обеспечивали стабилизацию сульфидного компонента в условиях испытаний. Синтезированные катализаторы были исследованы методами азотной порометрии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

По результатам исследования было выявлено, что концентрация Mo в 12 мас. %, а также соотношения Ni/Mo в пределах 0,4-0,7 являются оптимальными с точки зрения и активности, и селективности. Использование Ni/Mo отношений выше 0,7 ведет к снижению поверхностной концентрации сульфидных частиц за счет образования грубодисперсных индивидуальных сульфидов и сопровождается значительным снижением селективности. Использование оксида молибдена вместо парамолибдата аммония приводит к формированию на поверхности носителя сульфидных частиц, характеризующихся меньшей длиной, и сопровождается повышенной активностью в превращении модельного сырья. При варьировании состава кислотного носителя было установлено, что активность NiMo/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов увеличивается при увеличении концентрации Бренстедовских кислотных центров, в то время как селективность слабо зависит от кислотности. Максимальный выход изомеров на исследованных NiMo/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцах достигал 53%.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке АО «Газпромнефть-ОНПЗ»

## Преодоление диффузионных ограничений в процессе окисления льняной костры в ванилин

Вигуль Д.О., Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В.  
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск  
E-mail: [beknman@gmail.com](mailto:beknman@gmail.com)

Лигнины представляют собой неисчерпаемые источники для получения ароматических оксиальдегидов, которые являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, рассматриваются в качестве сырья для получения биodeградируемых полимеров.

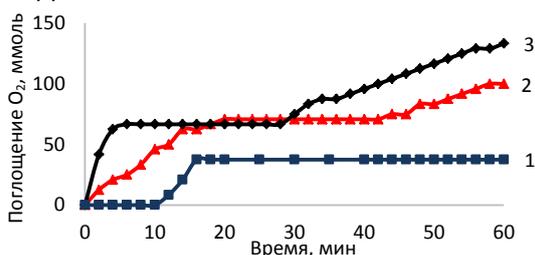
Целью настоящей работы является преодоление диффузионных ограничений, выявленных в ходе изучаемого процесса щелочного окисления смолотой костры льна молекулярным кислородом.

Предгидролиз сырья проводили концентрированной HCl. Каталитическое окисление проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 л при 160 °C и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

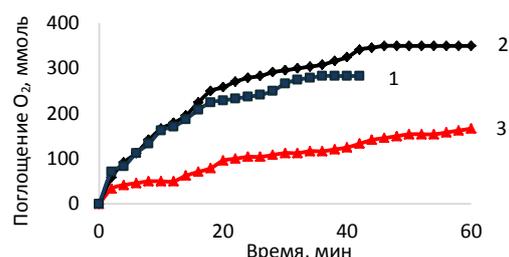
Каталитическое окисление льняной костры протекает с неравномерным, ступенчатым поглощением кислорода (рис. 1). Вероятно, это обусловлено образованием и разрушением неустойчивых пленок, препятствующих диффузии кислорода на границе раздела фаз газ – жидкость. Эти пленки могут образовываться из слизей, пектинов и камедей углеводной природы. Для их удаления использован кислотный предгидролиз.

Действительно, при окислении предгидролизованного сырья исчезают ступени на кривых поглощения кислорода и увеличивается скорость и количество поглощенного кислорода (рис.2). Выходы ванилина возрастают при переходе от исходной костры к предгидролизованной с 8,5-9 мас.% до 12 мас. % в расчете на лигнин и превосходят литературные данные по нитробензольному окислению костры (7,6 мас. %) [1].

Таким образом, кислотный предгидролиз костры льна позволяет принципиально ускорить процессы массопереноса кислорода в системе и в полтора раза увеличить выход ванилина.



**Рис.1.** Поглощение кислорода в процессе окисления костры льна. 1 - 600 мл реакционной массы; 2 - 400 мл реакционной массы; 3 - 300 мл реакционной массы



**Рис.2.** Поглощение кислорода в процессе окисления предгидролизованной костры льна. 1 - 200 мл реакционной массы; 2 - 300 мл реакционной массы; 3 - 400 мл реакционной массы

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 20-63-47109.

### Литература:

[1] Карпунин И.И., Голуб И.А., Казакевич П.П.// Химия льна и перспективные технологии его углубленной переработки. 2013. С. 14.

## Сравнительный анализ химического состава мискантуса сортов Сорановский и КАМИС

Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Кортусов А.Н., Миронова Г.Ф., Шилов А.И.  
*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск*  
*E-mail: [julja.gismatulina@rambler.ru](mailto:julja.gismatulina@rambler.ru)*

В настоящее время актуальными являются задачи по поиску экологически безопасных и экономически доступных источников целлюлозы. Особый интерес представляют многолетние виды травянистых растений, в частности мискантус. Мискантус – это многолетняя экологически эффективная злаковая культура с высоким приростом биомассы на уровне 10-20 т/га/год на протяжении 15-25 лет. Исследователи всего мира занимаются изучением химического состава мискантуса различных лет вегетации [1, 2] и его отдельных морфологических частей [3]. В России в реестре селекционных достижений, допущенных к использованию, зарегистрировано две новые формы мискантуса сортов Сорановский и КАМИС, сравнительный анализ химического состава которых приведен в данной работе.

Химический состав мискантуса сорта Сорановский был определен, как в целом растении, так и листе, и стебле отдельно у растений с первого по девятый год вегетации, и установлено, что независимо от возраста плантации большая доля нецеллюлозных компонентов, за исключением пентозанов, содержится в листе, а целлюлоза и пентозаны сосредоточены в стебле. В среднем химический состав целого растения мискантуса сорта Сорановский девяти лет вегетации, следующий: массовая доля (м.д.) целлюлозы 41,7-53,6 %; м.д. кислотонерастворимого лигнина 20,1-23,8 %; м.д. пентозанов 18,6-25,3 %; м.д. жировосковой фракции 2,8-5,7 %; зольность 3,2-6,3 %.

Аналогично химический состав мискантуса сорта КАМИС был определен у растений первого, третьего и седьмого года вегетации. Как и в работе [3] обнаружено более высокое содержание лигнина в стебле растения в сравнении с листом (18,7-19,3 % против 19,3-26,1 %). В среднем химический состав целого растения мискантуса сорта КАМИС, следующий: м.д. целлюлозы 36,4-50,1 %; м.д. кислотонерастворимого лигнина 16,8-24,6 %; м.д. пентозанов 15,7-21,7 %; м.д. жировосковой фракции 0,7-2,5 %; зольность 1,0-8,0 %.

Сравнение химических составов двух сортов мискантуса показывает схожесть основных показателей, за исключением заниженных м.д. пентозанов и жировосковой фракции у мискантуса сорта КАМИС. Главной отличительной особенностью мискантуса сорта Сорановский является более высокое содержание лигнина в листе, чем в стебле (22,8-27,2 % против 14,9-20,5 %).

Работа выполнена по проекту в рамках Государственной программы с регистрационным номером темы АААА-А17-117011910006-5 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

### Литература:

- [1] Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V. // Industrial Crops and Products. 2017. Vol. 109. P. 227.
- [2] Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V. // IV(VI)TH ALL-RUSSIA SCIENTIFIC-PRACTICAL CONFERENCE PROSPECTS OF DEVELOPMENT AND CHALLENGES OF MODERN BOTANY. 2018. Vol. 11. №. 00017.
- [3] Bergs M., Do X.T., Rumpf J., Kusch P., Monakhova Yu., Konow C., Volkering G., Pudeef R., Schulze M. // The Royal Society of Chemistry. 2020. Vol. 10. P. 10740.

**Применение графитоподобного нитрида углерода в качестве фотокатализатора для получения водорода из водно-щелочного раствора триэтаноламина**

Журенко А.В.<sup>1</sup>, Марковская Д.В.<sup>1</sup>, Козлова Е.А.<sup>1</sup>

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [angelinazhurenok@gmail.com](mailto:angelinazhurenok@gmail.com)*

Рост потребности в энергии, а также истощение запасов используемого топлива привлекают внимание исследователей к получению водорода в качестве чистого и перспективного топлива. Одним из способов получения водорода, актуальных на данный момент, является фотокатализ. Как известно, триэтаноламин используется в нефтеперерабатывающей промышленности в качестве абсорбера «кислых» газов, таких как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  [1], в связи с этим моно-, ди- и триэтаноламиновые абсорберы следует утилизировать. Кроме этого, триэтаноламин способен выступать в качестве донора электронов в процессе фотокаталитического разложения воды. Одним из перспективных катализаторов, использующихся в фотокаталитическом разложении воды и представляющих интерес на данный момент, выступает графитоподобный нитрид углерода, обладающий высокой термической и химической стабильностью. В рамках данной работы было изучено влияние условий приготовления фотокатализатора: тип предшественника, режим термической обработки и количество нанесенной платины на скорость фотокаталитического выделения водорода из водно-щелочных растворов триэтаноламина.

Нитрид углерода получали термическим разложением предшественников: меламина и дициандиамида. Температура прокаливании варьировалась от 450 до 600 °С, а время прокаливании составляло 2 или 4 часа. Для получения более активных образцов на поверхность наносили платину методом пропитки  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с последующим 2,5-кратным восстановлением избытком  $\text{NaBH}_4$ . Фотокаталитические эксперименты по получению водорода проводились в водно-щелочном растворе триэтаноламина (триэтаноламин — 10 об. %, концентрация  $\text{NaOH}$  — 0,1 М). Реакционную смесь освещали видимым светом ( $\lambda = 450$  нм).

Увеличение температуры прокаливании предшественников привело к росту фотокаталитической активности за счет повышения степени полноты реакции разложения меламина и дициандиамида. Наибольшую активность показали образцы, полученные из меламина при температуре прокаливании 600 °С. Оптимальное время прокаливании меламина составило 2 ч. Так как платина позволяет дополнительно разделять фотоиндуцированные заряды, то ее использовали в качестве сокатализатора. Добавление 1 масс. % Pt привело к более высокой каталитической активности, чем нанесение 3 масс. %. В результате оптимизации методики приготовления катализатора самую высокую каталитическую активность в реакции получения водорода —  $444 \text{ мкмоль г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$  — показал образец 1 % Pt/g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , полученный из меламина при температуре прокаливании 600 °С в течение 2 ч.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-33-70086

**Литература:**

[1] Мазгаров А. М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода : Учебно-методическое пособие / А. М. Мазгаров, О. М. Корнетова. — Казань, 2015. — 70 с.

## Гидродеоксигенация модельных соединений бионефти на наноструктурированных Ru-катализаторах

Засыпалов Г.О., Недоливко В.В., Глотов А.П., Гущин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А.  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
E-mail: [gleb.zasypalov@mail.ru](mailto:gleb.zasypalov@mail.ru)

Из-за строгих ограничений на выбросы диоксида углерода во многих странах растет интерес к производству жидкого топлива и продуктов нефтехимического синтеза из растительной биомассы. Бионефть, полученная пиролизом биомассы, представляет собой многокомпонентную смесь кислородсодержащих соединений, что накладывает ряд ограничений для непосредственного ее применения в качестве топлива [1]. При каталитическом гидрооблагораживании бионефти снижается количество кислородсодержащих соединений; тем самым открывая перспективы дальнейшей переработки как в биотопливо, так и в ценные продукты нефтехимии. Для изучения реакций каталитического удаления кислорода из бионефти в качестве модельных соединений используют: фенол, анизол и гваякол. Перспективным представляется использование катализаторов на основе благородных металлов (Ru, Pt), нанесенных на природные алюмосиликатные микро-мезопористые нанотрубки галлуазита ввиду их уникального строения, доступности и низкой стоимости [2].

В работе с помощью микроволнового излучения был синтезирован Ru-содержащий наноструктурированный катализатор на основе галлуазитных нанотрубок (Ru/Hall). Катализатор обладает следующими характеристиками: удельная поверхность по БЭТ – 74 м<sup>2</sup>/г; средний диаметр пор – 61 Å; содержание Ru – 1,1 масс %; средний размер частиц Ru – 1,8 ± 0,1 нм.

Изучены особенности каталитического гидрооблагораживания компонентов бионефти на примере гидродеоксигенации (ГДО) модельных смесей фенола, имитирующих реальное сырье. Активность каталитической системы Ru/Hall в ГДО исследовали в автоклаве при 80°C и давлении H<sub>2</sub> 3,0 МПа. Определены значения удельной активности катализатора Ru/Hall (табл. 1).

Таблица 1. Активность катализатора Ru/Hall в ГДО модельных смесей фенола

Система	Удельная активность, ч <sup>-1</sup>	Конверсия, %
Фенол-вода	2525	100
Фенол-метанол	1717	68
Фенол- <i>n</i> -декан	572	68

Установлено, что наибольшую активность катализатор Ru/Hall проявляет в реакции ГДО модельной смеси фенола в воде. В случае системы с метанолом в продуктах реакции обнаружены следы циклогексанона (1 %). При ГДО фенола в *n*-декане кинетика имеет S-образный профиль, указывающий о диффузионных ограничениях молекул субстрата к поверхности активной фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00711)*

### Литература:

- [1] Tu C., Chen J., Vinokurov V.A., Huang W. // Sustainable Energy and Fuels. 2019. V. 12. P. 3462  
[2] G. Lazzara, V. Vinokurov, Y. Lvov. // Current Opinion in Colloid & Interface Sci. 2018. V. 35. P. 42

## Синтез углеводородов C<sub>35+</sub> и высших спиртов из СО и Н<sub>2</sub> на Со-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе в условиях среднего и высокого давления

Зубков И.Н., Хлиян Г.Т., Лавренов С.А., Демченко С.С., Яковенко Р.Е.  
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Новочеркасск  
E-mail: [71650021.qwe@mail.ru](mailto:71650021.qwe@mail.ru)

В настоящее время в России осуществляется дефицит длинноцепочечных углеводородов C<sub>35+</sub> (церезин), представляющие собой фракцию n-алканов, выкипающую при температуре выше 450 °С. Церезин может быть получен из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах при повышенном давлении. Он находит применение в качестве компонентов медицинских мазей и косметических кремов, гидроизоляционных материалов, а также в качестве сырья для получения изопарафиновых базовых моторных масел. [1]. Высшие спирты также являются востребованным продуктом, так как используются во многих отраслях промышленности: текстильной, горнорудной, нефтедобывающей, целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, в производстве пестицидов, удобрений, строительных материалов.

В настоящем докладе будет обобщены и представлены результаты исследований по интенсификации процесса получения углеводородов C<sub>35+</sub> и высших спиртов на Со-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе. А именно – влияние давления, температуры, кратности циркуляции, предварительной активации катализатора на активность и селективность в отношении отдельных групп продуктов.

При проведении исследований, направленных на поиск технологических параметров, интенсифицирующих процесс получения углеводородов C<sub>35+</sub> удалось установить, что за счет повышения давления до 6,0-8,0 МПа и применения циркуляции газа на Со-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе производительность по углеводородам C<sub>35+</sub> возрастает в 15 раз в сравнении с проточным режимом при среднем давлении [2, 3].

В свою очередь, увеличение общего давления процесса привело не только к активному протеканию реакций образования углеводородов C<sub>35+</sub>, но и увеличению доли образующихся высших спиртов C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>, доля которых в составе продуктов достигает до 10 % масс. Дальнейшее увеличение селективности образования высших спиртов C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> возможно за счет введения промотирующих добавок в состав катализатора или варьирования технологических параметров синтеза.

**Результаты работы получены при поддержке Российского научного фонда (грант РФФ № 19-73-00089) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.**

### Литература:

- [1] Kungurova O.A., Shtertser N.V., Chermashentseva G.K., Simentsova I.I., Khassin A.A. // Catalysis in Industry. 2017. V. 9. P. 23
- [2] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. // Catalysis Communications. 2017. V. 279. P. 107
- [3] Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 76

## Каталитическое гидрирование CO на системах из AFeO<sub>3</sub> (A = La, Nd, Gd, Ho, Yb, Lu)

Иванова Е.Е., Дарибазарова И.А., Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Маркова Е.Б.,  
Чередниченко А.Г.

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

*E-mail: [lizaivanova3012@gmail.com](mailto:lizaivanova3012@gmail.com)*

В настоящее время разработка энергоэффективных процессов гидрирования является актуальной задачей для химической технологии. Первоначально синтез Фишера – Тропша был направлен на производство моторного топлива из угля. Однако, перспективы развития этого процесса становятся более благоприятными, если ориентироваться на получение из CO и H<sub>2</sub> не только жидкого топлива, но и сырья для нефтехимической промышленности: этилена, пропилена, бутиленов, α-олефинов, ароматических углеводородов, кислородсодержащих соединений.

Катализаторы данной реакции определяют способ получения и состав синтез-газа, количество и состав углеводородов, необходимость и способ их облагораживания, способ выведения кислорода и даже утилизации воды и CO<sub>2</sub>. Оксиды со структурой перовскита обладают высокой термической устойчивостью и относительно низкой стоимостью по сравнению с благородными металлами. Перовскиты характеризуются высокой подвижностью кислорода в кристаллической структуре, процессы диффузии кислорода в них имеют низкие величины энергий активации. Перечисленные свойства делают перовскиты исключительно перспективными для применения в катализе. Поэтому нами были проведены исследования процессов гидрирования в присутствии перовскитоподобных сложных оксидов AFeO<sub>3</sub> где A = La, Nd, Gd, Ho, Yb, Lu. Сложные оксиды были получены твздофазным синтезом. Комплекс физико-химических методов показал, что все образцы имеют структуру перовскита, находятся в микрокристаллическом состоянии и представляют из себя пористые агломераты кристаллитов. Экспериментальная работа включала испытание каталитической активности в реакциях гидрирования угарного газа. Исследование проводили в проточном U-образном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора, разбавленного кварцем. Анализ реакционной смеси проводили хроматографически.

При изучении влияния лантаноидов в А-положении структуры перовскита AFeO<sub>3</sub> на его каталитическую активность в реакции гидрирования монооксида углерода, нами были выявлены следующие зависимости: диссоциативная хемосорбция CO и CO<sub>2</sub> протекает на ионах металла лантаноидного ряда; установлена корреляцию между природой элемента в катионной подрешетке и каталитическими характеристиками перовскита, в частности скоростью образования метана и этилена. Так, при проведении реакции на LaFeO<sub>3</sub> содержание метана, легких олефинов и парафинов при T=708 K составляло 83%, 16% и 1%, соответственно. Внедрение Nd снижало количество метана до 76%, олефинов до 15%, но увеличилось содержание парафинов до 8% и остальных углеводородов до 1%. Уменьшение атомного радиуса подавляло образование метана на примере HoFeO<sub>3</sub> до 71% и повышало содержание олефинов – 20% и парафинов – 9% при T=708 K. Предположено, что ионы Ho<sup>3+</sup> являются активными центрами диссоциативной хемосорбции CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

## Экстракционная обработка механически активированных образцов коры сосны

Веприкова Е.В.<sup>1</sup>, Ионин В.А.<sup>1</sup>, Белаш М.Ю.<sup>1</sup>, Скрипников А.М.<sup>1,2</sup>, Левданский А.В.<sup>1</sup>,  
Таран О.П.<sup>1,2</sup>

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: [ionin.va@icct.krasn.ru](mailto:ionin.va@icct.krasn.ru)

Существующая тенденция накопления кородревесных отходов [1, 2] обуславливает высокую актуальность создания новых методов безотходной переработки коры сосны, которая по своему составу является ценным химическим сырьем, благодаря наличию востребованных экстрактивных веществ. Цель настоящей работы – разработка новых методов экстракционно-каталитической переработки сосновой коры на ценные экстрактивные вещества [3, 4] (смолистые и пектиновые вещества,  $\beta$ -ситостерин) с использованием экологически безопасных растворителей и активирующих воздействий взрывным автогидролизом и механоактивации в барабанной мельнице

В результате работы исследовано влияние активации коры сосны взрывным автогидролизом и механической обработкой в барабанной мельнице на выход и свойства смолистых, пектиновых веществ и  $\beta$ -ситостерина методами ИКС, <sup>1</sup>H-ЯМР и ГХ-МС. Изучены физико-химические свойства коры сосны после ее активации методами ИКС, РФА и CHNSO-анализа. Показано, что активация коры сосны взрывным автогидролизом приводит к наибольшему увеличению выхода экстрактивных веществ. Путем моделирования эксперимента и оптимизации определены условия, обеспечивающие наибольший выход целевых продуктов из активированной коры сосны: для смолистых веществ и  $\beta$ -ситостерина – экстракция гексаном в течение 10 часов и применение 0.5 н раствора щелочи в процессе омыления; для пектиновых веществ – использование 1% раствора соляной кислоты.

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 19-43-240011). Авторы выражают признательность м.н.с. И.В. Корольковой за регистрацию ИК-спектров, н.с. Г.Н. Бондаренко за анализ образцов методом рентгенофазового анализа. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Руководитель: д.х.н., проф. РАН Таран О.П.

### Литература:

- [1] Krasutsky, P., Birch Bark Research and Development. Natural product reports, 2007. 23: p. 919-42.
- [2] Li, B., et al., Preparation and Characterization of Bark-derived Phenol Formaldehyde Foams. RSC Adv., 2016. 6.
- [3] Tai, K., et al., Effect of  $\beta$ -sitosterol on the curcumin-loaded liposomes: Vesicle characteristics, physicochemical stability, in vitro release and bioavailability. Food Chemistry, 2019. 293: p. 92-102.
- [4] Wusigale, L. Liang, and Y. Luo, Casein and pectin: Structures, interactions, and applications. Trends in Food Science & Technology, 2020.

## Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в среде этанола с Ru-содержащими катализаторами

Казаченко А.С.<sup>1,2</sup>, Мирошникова А.В.<sup>1</sup>, Тарабанько В.Е.<sup>1</sup>, Сычев В.В.<sup>1</sup>, Маляр Ю.Н.<sup>1,2</sup>, Скрипников А.М.<sup>1,2</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>, Барышников С.В.<sup>1</sup>

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

2 – Сибирский Федеральный университет, Красноярск

E-mail: [leo\\_lion\\_leo@mail.ru](mailto:leo_lion_leo@mail.ru)

Лигнин – один из трёх основных (20-30 мас.%) полимерных компонентов растительной биомассы [1]. Биомасса травянистых культур может служить крупнейшим возобновляемым источником для производства биопродуктов и биотоплив. В последнее время ведется интенсивный поиск новых методов эффективной переработки лигнинов и биомассы в целом в компоненты моторных топлив и химические продукты [2]. Один из таких методов - каталитическое восстановительное фракционирование растительной биомассы - включает в себя каталитическую деполимеризацию лигнина и выделение целлюлозы [3].

В настоящей работе изучено влияния условий процесса и характеристик катализаторов восстановительного каталитического фракционирования костры льна на конверсию лигнина, выходы газообразных, жидких, твердых продуктов состава и молекулярно-массовое распределение жидких продуктов.

В процессе гидрирования костры льна в субкритическом этаноле катализаторы значительно увеличивают конверсию биомассы (с 44,1 до 56,3 мас.%), выход жидких продуктов (с 38,5 до 44,5 мас.%) и газов (с 5,6 до 16,5 мас.%). Под действием катализаторов значительно возрастает выход монофенолов (с 1,52 до 3,5-5,6 мас.%).

Согласно данным ГХ-МС, продукты превращения лигнина представлены в основном алкил производными гваякола и в меньшей степени синрингильными производными синрингола, что соответствует известным данным о строении лигнина костры льна. При гидрирогенизации в присутствии различных катализаторов состав получаемой смеси мономерных соединений сильно не изменялся, но выходы некоторых соединений сильно зависели от природы катализаторов. Например, наименьший выход 4-пропенилгваякола (2,6 отн.%, 0,4 мас.%) наблюдался с катализатором 3 % Ru/C (окисленный при 500 °С, гранулированный), а с катализатором 1 % Ru/C (окисленный при 450 °С) выход 4-пропенилгваякола был достаточно высоким. В присутствии катализатора 3 % Ru/C (окисленный при 450 °С) наблюдался максимальный суммарный выход метоксифенолов (12,18 мас.%), что можно объяснить его более высокой дисперсностью и, следовательно, более равномерным распределением рутения на поверхности.

В результате проведенного исследования показано, что среди катализаторов Ru/C наибольший выход монофенолов (до 12 мас.%) и целлюлозы достигается при использовании катализатора, содержащего 3 % рутения на окисленном при 400 °С Сибуните.

### Благодарности:

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-47109). В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Литература:

- [1] Rajesh Banu, J., et al., A review on biopolymer production via lignin valorization. *Bioresource Technology*, 2019. **290**: p. 121790.
- [2] Sun, Z., et al., *Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals*. *Chemical Reviews*, 2018. **118**(2): p. 614-678.
- [3] Galkin, M.V. and J.S. Samec, *Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery*. *ChemSusChem*, 2016. **9**(13): p. 1544-58.

## Получение нитратов целлюлозы как пример глубокой переработки мискантуса

Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н.  
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск  
E-mail: [Yakusheva89\\_21.ru@mail.ru](mailto:Yakusheva89_21.ru@mail.ru)

Глубокая переработка нетрадиционного легковозобновляемого растительного сырья в высококачественную целлюлозу является одним из приоритетных направлений модернизации российской экономики, поскольку обуславливает расширение гаммы продуктов функционального назначения на её основе и уменьшает сырьевую зависимость отечественных производителей от импорта.

На сегодняшний день нитраты целлюлозы (НЦ) благодаря своим уникальным свойствам являются широко востребованными эфирами целлюлозы, используемыми в различных отраслях промышленности. В связи с практическим отсутствием традиционных источников сырья для получения НЦ (хлопка и древесины) в последние годы отмечается тенденция роста использования альтернативных источников: льна, соломы-льна межеумка, пеньки, плодовых оболочек овса, мискантуса, травы Эспарто, бурых водорослей и других [1].

В РФ одним из наиболее перспективных источников высококачественной целлюлозы является зарегистрированная в Российском реестре селекционных достижений и допущенная к использованию многолетняя злаковая культура – мискантус сорта «КАМИС». Представленная культура, наряду с мискантусом сорта Сорановский, характеризуется высокой продуктивностью – выход биомассы со 2-3 года высадки плантации в среднем составляет 18-20 т/га/год.

Актуальность проводимых исследований в данной области обоснована необходимостью оценки возможности синтеза НЦ из мискантуса сорта «КАМИС».

В настоящей работе путем обработки технической целлюлозы, выделенной азотнокислым способом из мискантуса сорта «КАМИС» и характеризующейся высокими показателями качества: массовой долей  $\alpha$ -целлюлозы – 96 %, степенью полимеризации – 1350 и суммарным содержанием нецеллюлозных компонентов – 3,32 %, промышленно-доступной серно-азотной кислотной смесью в установленных для нетрадиционного сырья условиях нитрования [2] были получены НЦ, по основным функциональным свойствам: массовая доля азота – 11,26 %, вязкость – 52 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 95 %, сопоставимые с НЦ из мискантуса сорта Сорановский [2]. Полученные результаты продемонстрировали принципиальную возможность использования в качестве прекурсора НЦ технической целлюлозы, выделенной из мискантуса сорта «КАМИС».

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00699» при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

### Литература:

- [1] Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Kozyrev N.V., Vakutin A.G. // Doklady Chemistry. 2019. Vol. 487 (2). P. 221-225.  
[2] Korchagina A.A., Budaeva V.V., Kukhlenko A.A. // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2019. Vol. 68 (6). P. 1282-1288.

## Применение катализаторов для снижения содержания смол в генерируемом при пиролизе биомассы газе

Кузьменко Н.С., Астафьев А.В., Табакаев Р.Б.

НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ, Томск

E-mail: [nsk26@tpu.ru](mailto:nsk26@tpu.ru)

В связи с высокими транспортными издержками на ископаемое топливо остается актуальной проблема энергообеспечения отдаленных и труднодоступных регионов РФ. Одним из вариантов снижения тарифов на электроэнергию в таких регионах является использование биомассы, накопление которой оказывает негативное влияние на окружающую среду и требует принятия мер по утилизации. Однако сжигание биомассы в исходном виде малоэффективно, в связи с чем требуется ее переработка в энергетически ценные продукты.

Пиролиз является эффективной технологией для переработки биомассы, однако полученные газообразные продукты содержат в себе смолы, негативно влияющие на работу энергетического оборудования. При этом в качестве возможного метода снижения содержания смол в пиролизном газе рассматривается применение катализаторов.

В работе исследовано влияние добавки катализатора КГО (1,7 % CuO, 3,6 % MgO, 17 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, основа – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на выход смол в процессе медленного пиролиза отходов мукомольного производства (пшеничных отрубей). Для этого рассмотрены различные соотношения катализатора к массе исходного сырья. Параметры пиролиза и лабораторная база использованы в соответствии с [1]. Образующиеся пары смол в газовом продукте конденсировали, взвешивали и определяли их выход относительно массы сухого исходного сырья (табл. 1). Состав сухого пиролизного газа после очистки представлен в табл. 2.

Таблица 1 – Влияние добавления катализатора к отрубям на выход смолы

Отношение массы катализатора к массе сырья	Выход относительно сухой массы
Без катализатора	11,94
1:1	8,89
2:1	5,32
4:1	2,22

Таблица 2 – Состав и теплота сгорания сухого пиролизного газа из отрубей

Условия эксперимента	Среднее значение в интервале температур 200-500°C				Максимальное значение
	H <sub>2</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	Q (МДж/м <sup>3</sup> )
Без катализатора	0,12	7,60	22,04	6,10	9,28
Катализатор 4:1	2,75	2,27	17,63	6,53	14,78

Полученные результаты показывают эффективность использования катализатора КГО в соотношении 4:1 к массе исходных отрубей – содержание смолы в газообразных продуктах уменьшается в 5,4 раза, а их теплота сгорания увеличивается в 1,6 раз.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 19-79-00085).

### Литература:

[1] ГОСТ 3168-93. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукочкования.

## Изучение сульфатированного этаноллигнина лиственницы методом 2D ЯМР

Левданский А.В., Кондрасенко А.А.

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

E-mail: alexsander.l@mail.ru

В последние годы вырос интерес к получению и исследованию производных лигнина, содержащих сульфатную группу. Сочетание в макромолекулах сульфатированного лигнина гидрофобных, анионных и водород связывающих групп, способных взаимодействовать с биологическими молекулами, делает этот биополимер потенциальным вирусным ингибитором антикоагулянт [1]. В настоящей работе строение этаноллигнина, сульфатированного смесью сульфаминовая кислота – мочевины в 1,4-диоксане изучено методом 2D HSQC ЯМР спектроскопии. Установлено, что сульфатирование затрагивает как доступные алифатические, так и свободные фенольные гидроксильные группы этаноллигнина (рис. 1).

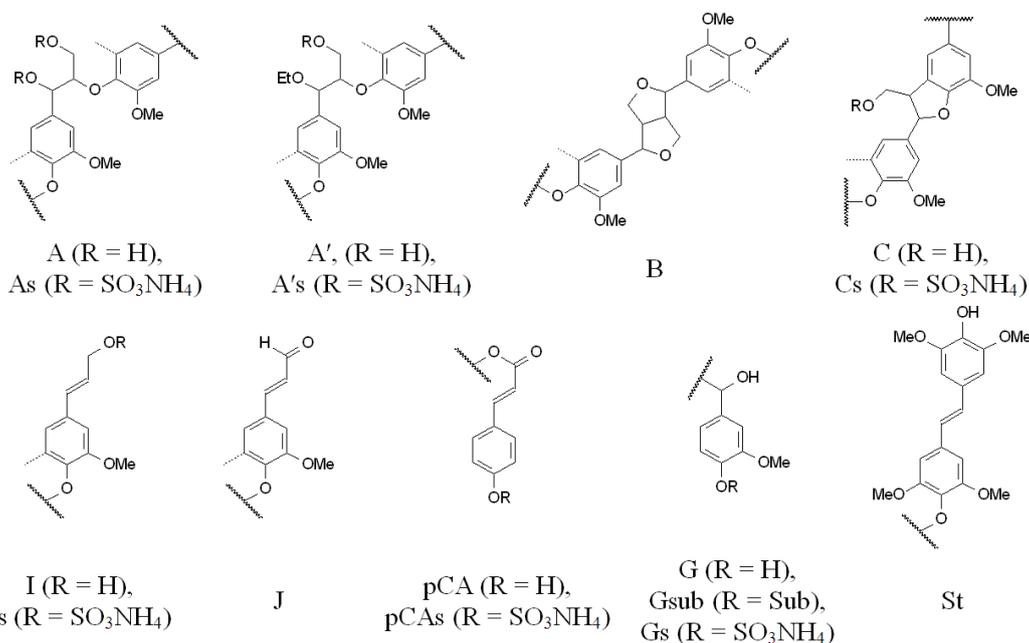


Рисунок 1. Основные структурные единицы и фрагменты исходного и сульфатированного этаноллигнинов: А – β-арилловые эфиры, As – α,γ-сульфатированные (α,γ-COSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) β-арилловые эфиры, A' – α-этоксильированные (α-COEt) β-арилловые эфиры, A's – γ-сульфатированные (γ-COSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) α-этоксильированные (α-COEt) β-арилловые эфиры, В – пинорезинолы, С – фенолкупараны, Cs – γ-сульфатированные (γ-COSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) фенолкупараны, I – концевые группы циннамильного спирта, Is – γ-сульфатированные (γ-COSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) концевые группы циннамильного спирта, J – концевые группы циннамильного альдегида, pCA – п-кумараты, pCAs – 4-сульфатированные (4-COSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) п-кумараты, St – стильбены, G – гваяцильные единицы, Gsub – 4-замещенные (4-COSub) гваяцильные единицы, Gs – 4-сульфатированные (4-COSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>) гваяцильные единицы.

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 16-13-10326)

### Литература:

[1] Raghuraman A., Tiwari V., Thakkar J.N., et al. // *Biomacromol.* 2005. V. 6. N. 5. P. 2822–2832.

## Синтез эритрулозы из дигидроксиацетона и формальдегида в присутствии цеолитоподобных цинк-имидазолятных каркасов

Лукоянов И.А., Громов Н. В., Медведева Т.Б., Тимофеева М.Н.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [Ivan\\_lukoyanov95@mail.ru](mailto:Ivan_lukoyanov95@mail.ru)*

Эритрулоза - один из моносахаридов, используемых в косметике и фармацевтике. В настоящей работе мы продемонстрировали синтез эритрулозы из формальдегида и дигидроксиацетона (рис. 1) в нейтральной водной среде при 65-80 °С в присутствии цеолитоподобных имидазолятных каркасов ZIF-8 и MAF-6 (ZIF-71), образованных катионами цинка и линкерами 2-мтилимидазол и 2-этилимидазол, соответственно.

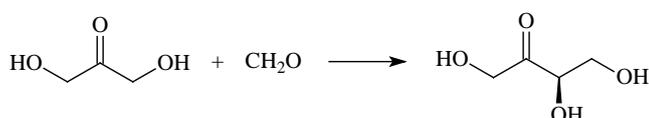


Схема 1 – Реакция альдольной конденсации дигидроксиацетона и формальдегида

Показано, что конверсия дигидроксиацетона и выход эритрулозы зависели от температуры реакции и количества катализатора в реакционной смеси. При температуре 80 °С и 0,035 масс.% ZIF-8 основным продуктом реакции с селективностью 45 % была фруктоза. В тоже время в присутствии 0,01 масс.% ZIF-8 и 65 °С основным продуктом реакции с селективностью 49-60% была эритрулоза.

MAF-6 демонстрировал высокую эффективность по сравнению с ZIF-8. высокая скорость реакции и селективность в отношении эритрулозы в присутствии MAF-6 были связаны с большим размером кольца апертуры (7.6 Åx7.6 Å) по сравнению с ZIF-8 (3.4 Åx3.4 Å). Кроме того, согласно данным ИК спектроскопии с использованием CDCl<sub>3</sub> в качестве молекулы-зонда сила основных центров MAF-6 выше (872 кДж/моль) по сравнению с ZIF-8 (858 кДж/моль).

Изучено влияние размера кристаллов MAF-6 на его каталитические свойства. Показано, что с уменьшением размера нанокристаллов с 1000 до 50 нм активность MAF-6 возрастала, а селективность в отношении эритрулозы снижалась. Это влияние связано с ростом микропористости MAF-6 и снижением внешней поверхности кристаллов при увеличении их размера и, соответственно, появлением диффузионных затруднений. Самая высокая селективность в отношении эритрулозы (60 %) наблюдалась в присутствии MAF-6, имеющего самый большой размер частиц и самую высокую микропористость.

Методом ИК-спектроскопии изучен механизм реакции. Показано, что реакция протекает на центрах, образованных фрагментами -Zn-N- (люисовский кислотный центр – основной центр).

В целом, эффективность ZIF-8 и MAF-6 выше по сравнению с гомогенными (0,2 М KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) и гетерогенными фосфорсодержащими системами, такими как VSB-5 и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>). Таким образом, полученные в работе результаты на большие перспективы применения ZIF-8 и MAF-6 в качестве катализаторов

## Изучение взаимодействия редкоземельных металлов с перфторированными дикетонами

Лутошкин М.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

E-mail: [maximsfu@yahoo.com](mailto:maximsfu@yahoo.com)

Хелатные комплексы редкоземельных металлов (РЗМ) широко применяются в различных отраслях техники: в оптических и полупроводниковых технологиях, в радио- и микроэлектронике, в качестве катализаторов и магнитных материалов. Особенно эффективными оказались комплексы РЗМ как органические светодиоды (OLEDs) и люминофоры. Основная проблема при разработке такого рода материалов – малая подвижность носителей заряда (charge carrier mobility) на единицу объёма или поверхности. Перспективными в этом отношении являются перфторированные есимметричные  $CF_3$ -дикетоны, образующие в значительной степени ионную связь с ионами РЗМ.

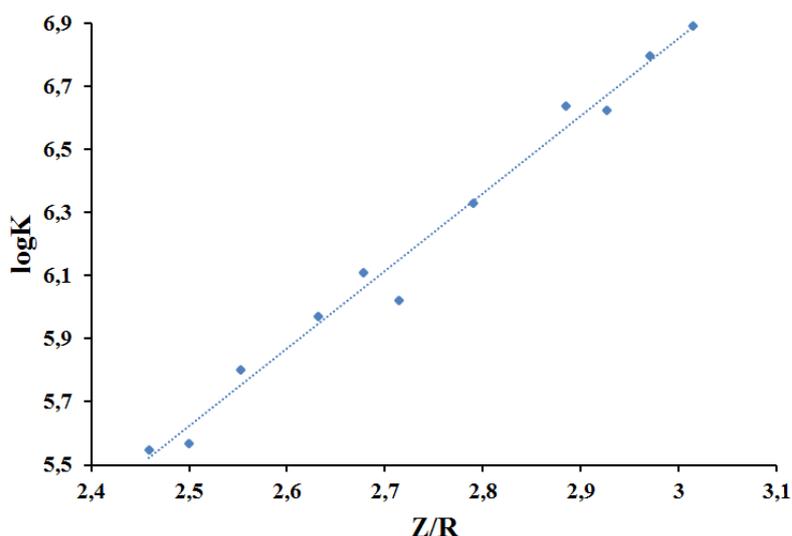


Рисунок 1. Зависимость между константами устойчивости изучаемых комплексов и ионным потенциалом

В данной работе было показано, что «тяжелые» лантаноиды (Tb-Lu) образуют комплексы с большим значением подвижности зарядов и более эффективны как органические светодиоды [1,2].

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 16-13-10326)

### Литература:

- [1] Lutoshkin M.A., Taydakov I.V., Kuznetsov B.N. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2019. Vol. 64. pp. 2593  
 [2] Lutoshkin M.A., Malyar Y.N. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2020. Vol. 65. pp. 3696

## Влияние условий гидротермального нанесения на структуру катализаторов переработки биомассы

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Сидоров А.И., Матвеева В.Г.  
Тверской государственный технический университет, Тверь  
E-mail: [mashulikmarkova@gmail.ru](mailto:mashulikmarkova@gmail.ru)

Наночастицы металлов, нанесенные на гетерогенный носитель являются одним из наиболее перспективных катализаторов. Такие системы характеризуются уникальными свойствами (высокая площадь поверхности, высокая поверхностная энергия) и повышенной реакционной способностью. Основной проблемой нанесенных частиц металлов является их быстрая агрегация. Для решения этой задачи используются два основных направления: поиск высокоэффективных стабилизаторов и разработка новых методов синтеза. Альтернативным методом формирования наночастиц металлов на поверхности инертных высокопористых носителей является их гидротермальное осаждение в среде суб- или сверхкритической воды [1]. Данный метод широко используется для получения наночастиц металлов и их оксидов. Метод основан на гидролизе солей металлов в присутствии суб- или сверхкритической воды с последующим превращением гидроксидов в сверхдисперсные оксидные или металлические частицы [2].

В данной работе приводятся результаты экспериментов по варьированию условий синтеза гетерогенных катализаторов методом гидротермального осаждения. Различными физико-химическими методами изучена структура и состав активной фазы нанесенных катализаторов. Были синтезированы железо- и кобальтсодержащих катализаторы с массовой долей металла 10 %. Носителем для катализаторов был выбран нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN 270, т.к. он обладает рядом преимуществ, таких как, высокая площадь поверхности, жесткая структура, высокая степень сшивки и химическая инертность.

Анализ полученных результатов показал, что изменение условий синтеза практически не влияет на термостабильность полимерного носителя, а также на состав активной фазы катализатора. Однако, изменение давления и температуры, в первую очередь, влияют на распределение пор по размерам, увеличивая долю мезопор с диаметром 20-80 нм. На основании полученных результатов были выбраны наиболее оптимальные условия синтеза катализаторов методом гидротермального осаждения: температура – 200 °С, давление – 6.0 МПа.

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты 20-08-00433) и программы УМНИК (договор 5539ГУ/2020 от 04.07.2020).

### Литература:

- [1] Zhang Y., Erkey C. // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 252.
- [2] Nadimpalli N.K.V., Bandyopadhyaya R., Runkana V. // Fluid Phase Equilibria. 2018. Vol. 456. P. 33.

## Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в среде сверхкритического этанола в присутствии Ni-содержащего катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub>

Мирошникова А.В.<sup>1</sup>, Барышников С.В.<sup>1</sup>, Казаченко А.С.<sup>1</sup>, Маляр Ю.Н.<sup>1</sup>, Яковлев В.А.<sup>2</sup>,  
Скрипников А.М.<sup>1</sup>, Фетисова О.Ю.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>, Кузнецов Б.Н.<sup>1</sup>

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

2 – ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail: [miroshnikova35@gmail.com](mailto:miroshnikova35@gmail.com)

Возобновляемая лигноцеллюлозная биомасса, в частности древесина, является альтернативой традиционному нефтяному сырью при получении разнообразных химических продуктов. Каталитическое восстановительное гидрирование является перспективным методом переработки лигноцеллюлозной биомассы, который позволяет осуществить ее фракционирование с получением низкомолекулярных продуктов из лигнина [1].

В данной работе изучено влияние бифункционального катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов термического гидрирования древесины и этаноллигнина пихты.

Показано что в присутствии катализатора, выходы жидких и газообразных продуктов увеличились и составили 42,0 мас.% и 11,8 мас.%, соответственно, а выход твердого продукта уменьшился и составил 39,5 мас.%. Этаноллигнин легче подвергается деполимеризации с катализатором в сравнении с нативным лигнином пихты, о чем свидетельствуют более высокий выход жидких продуктов (88,0 мас.%).

По данным ГХ-МС основные продукты гидрирования древесины и этаноллигнина представлены гваяколом и его алкил производными, среди которых преобладали 4-пропанолгваякол и 4-пропилгваякол. Бифункциональный катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> увеличивал выход алкильных производных метоксифенолов для этаноллигнина пихты до 9,2 мас.%, в то время как для древесины пихты суммарный выход мономеров и димеров в присутствии катализатора увеличивался до 37,8 мас.%. Увеличение выхода мономеров в присутствии бифункционального катализатора происходит в основном за счет разрыва β-O-4 связей в макромолекулах лигнина на кислотных центрах Льюиса и последующим восстановлением промежуточных соединений водородом на металлических центрах катализатора. В результате выполненного исследования установлено, что применение катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> в процессе гидрирования древесины пихты в среде сверхкритического этанола при 250 °С позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесины на лигноцеллюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы, жидкие продукты из лигнина, содержащие димерные и мономерные соединения, которые могут применяться в химической, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности, а также в качестве компонентов моторных топлив.

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10326). В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Литература:

[1] Renders, T., et al., *Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies*. Energy & Environmental Science, 2017. **10**(7): p. 1551-1557.

## Влияние щелочной обработки цеолита ZSM-5 на активность гибридных катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub>

Папета О.П., Зубков И.Н., Денисов О.Д., Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Яковенко Р.Е.  
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Новочеркасск  
E-mail: [olga.papeta1996@gmail.com](mailto:olga.papeta1996@gmail.com)

**Ключевые слова:** синтез Фишера-Тропша, синтез-газ, композитный катализатор, цеолит, щелочная обработка.

Для получения топливных фракций углеводородов в одну стадию из CO и H<sub>2</sub> применяют кобальтовые цеолитсодержащие катализаторы. Чаще всего в качестве кислотной составляющей катализаторов применяют цеолит ZSM-5 [1]. Недавно нами был разработан гибридный Co-SiO<sub>2</sub>/HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, в котором использовался промышленный цеолит [2].

Целью работы было исследовать влияние щелочной обработки цеолита ZSM-5 на его пористую структуру и каталитическую активность гибридного катализатора в синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>.

Исходный цеолит ZSM-5 (Si/Al = 40) производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» подвергали щелочной обработке 0,1 М раствором NaOH для изменения их пористой структуры. Катализаторы готовили методом механического смешивания порошков (фракция < 0,1 мм) Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора синтеза ФТ и цеолита (исходного и обработанного щелочью) в качестве связующего использовали бемит. Методика приготовления катализаторов представлена в работе [2].

Активность полученных катализаторов определяли на лабораторной установке в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (10 см<sup>3</sup>) разбавленного кварцевой крошкой (30 см<sup>3</sup>) при температуре 240 °С, давлении 2,0 МПа объемной скорости газа 1000 ч<sup>-1</sup>, в течении 70-80 ч непрерывной работы. Активность катализаторов представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Активность гибридных катализаторов (1- катализатор с исходным цеолитом, 2 – катализатор с цеолитом обработанным 0,1 NaOH)

Образец	Степень превращения CO, %	Селективность				Производительность по углеводородам кг/(м <sup>3</sup> кат·ч)
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	
1	77,0	18,5	11,8	67,3	2,4	109
2	78,2	15,0	8,9	74,1	2,0	121

Обработка цеолита раствором щелочи привела к увеличению селективности и производительности процесса по углеводородам C<sub>5+</sub>. В докладе будут подборочно представлены полученные результаты: физико-химические свойства катализаторов, их активность, состав и свойства получаемых топливных фракций.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, а также гранта Президент а РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

### Литература:

1. Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Vysotskii V.V., Gulyaeva T.I., and Sorokina T.P. // Catalysis in Industry. 2018. V. 10. P. 335.
2. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochniy G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. // Catalysis science and technology. 2020. In press.

**Углеродные нанотрубки, допированные азотом,  
в качестве эффективного носителя металлических катализаторов  
для получения водорода**

Подъячева О.Ю.  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [pod@catalysis.ru](mailto:pod@catalysis.ru)

Углеродные наноматериалы, допированные азотом (N-УНМ), в настоящее время рассматриваются в качестве эффективной платформы для синтеза нанесенных металлических катализаторов с управляемыми свойствами [1]. Контроль дисперсности вплоть до атомарных значений, электронного состояния и локального окружения металлов с помощью азотных центров N-УНМ позволяет изменять их каталитические свойства во многих реакциях. Среди большого разнообразия различных по структуре и морфологии N-УНМ азот-содержащие углеродные трубки (N-УНТ) занимают особое место вследствие определенной упаковки графеновых слоев, делающей различные азотные центры на поверхности N-УНТ равнодоступными. Работа посвящена исследованию возможности использования N-УНТ в качестве носителя металлических катализаторов для получения водорода из муравьиной кислоты на примере палладия и платины.

Проведено исследование N-УНТ, синтезированных методом CVD, комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ПЭМ, РФЭС, СКР). Описаны свойства N-УНТ в отношении количества азота, его распределения в объеме и электронного состояния, а также структурных особенностей и дефектности синтезированных материалов. С помощью изменения концентрации нанесённых металлов (0,2-2 вес.%) и метода нанесения (пропитка, осаждение) изучены закономерности формирования Pd/N-УНТ и Pt/N-УНТ катализаторов. Показано формирование металлических наночастиц и изолированных ионов металлов в катализаторах, при этом найдено, что соотношение этих форм определяется общим содержанием металла и не зависит от метода нанесения. Обнаружено изменение каталитических свойств и устойчивости изолированных ионов металлов благодаря их прочному взаимодействию с пиридиноподобными центрами N-УНТ по сравнению с металлическими наночастицами. Установлена высокая устойчивость этой формы в водородной среде до 500-600 °С, в ходе протекания реакции разложения муравьиной кислоты, а также при воздействии кислой и щелочной сред. Продемонстрирована определяющая роль изолированных ионов металлов в реакции разложения муравьиной кислоты по маршруту образования водорода.

На примере бамбукоподобных N-УНТ и углеродных нановолокон, допированных азотом, с коаксиально-конической упаковкой графеновых слоёв показано, что каталитическое поведение нанесённых на них металлов в реакции разложения муравьиной кислоты определяется их локально однотипным взаимодействием с пиридиноподобными азотными центрами, несмотря на значительные структурные различия трубок и волокон.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-73-30032.

**Литература:**

[1] He L., Weniger F., Neumann H., Beller M.//Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 2

## Фотокатализаторы на основе сульфидов кадмия и марганца для получения водорода из серосодержащих растворов

Потапенко К.О.<sup>1,2</sup>, Куренкова А.Ю.<sup>1</sup>, Козлова Е.А.<sup>1,2</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский Государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: [potapenko@catalysis.ru](mailto:potapenko@catalysis.ru)

В связи с ростом потребления энергии и сокращением запасов ископаемого сырья, возникает необходимость освоения новых источников энергии, и особое внимание привлекает солнечная энергетика [1]. Одним из способов преобразования солнечной энергии является фотокаталитическое получение водорода из водных растворов доноров электронов [2]. В качестве доноров электронов могут использоваться сульфиды щелочных металлов, получаемые при пропускании сероводорода через раствор щелочи. Сероводород образуется в качестве побочного продукта в угольной и нефтяной промышленности, поэтому использование  $H_2S$  является перспективным с экологической и с экономической точки зрения.

Катализаторы на основе сульфида кадмия привлекли к себе большое внимание вследствие подходящей энергетической структуры для выделения водорода под действием видимого излучения. Однако CdS подвергается фотокоррозии из-за окисления  $S^{2-}$  фотогенерируемыми дырками. Одним из перспективных методов повышения активности и стабильности является создание твердых растворов на основе CdS и других широкозонных полупроводников, таких как MnS [1].

Исходя из этого, целью работы являлся синтез и исследование фотокатализаторов на основе  $Cd_{1-x}Mn_xS$  для выделения водорода из водных растворов неорганических сульфидов. Были синтезированы две серии образцов смешанных сульфидов кадмия и марганца  $Cd_{1-x}Mn_xS$  методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой при 120 °С. В ходе синтеза варьировали значение  $x$  от 0 до 1.

Активность фотокатализаторов была исследована в процессе фотокаталитического выделения водорода из суспензии 0,1 М  $Na_2S/0.1M Na_2SO_3$  при облучении светом с длиной волны 450 нм. Наиболее высокую активность, равную 0,4 мкмоль мин<sup>-1</sup>, проявил образец, синтезированный с использованием гидротермальной обработки –  $Cd_{0.65}Mn_{0.35}S$ .

Методом РФА было показано, что предложенный метод синтеза приводит к формированию твердых растворов сульфидов кадмия и марганца при использовании стадии гидротермальной обработки, в то время как обычный метод соосаждения позволяет получить твердые растворы  $Cd_{1-x}Mn_xS$  лишь при большом содержании марганца. При этом образцы, обладающие структурой твердых растворов, обладают более высокой активностью, что подтверждает смещение зоны проводимости, приводящее к более эффективному выделению  $H_2$ .

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-79.2020.3

### Литература:

[1] Козлова Е. А., Пармон В. Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. №. 9. С. 870-906.

[2] Zamaraev K. I., Parmon V. N. // Catalysis Reviews—Science and Engineering. 1980. V. 22. N. 2. P. 261-324.

## Исследование катализаторов Pd-Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различного состава в реакции окисления глюкозы

Санду М.П.<sup>1,2</sup>, Ковтунов М.А.<sup>1</sup>, Курзина И.А.<sup>1</sup>

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

2 – Сибирский государственный медицинский университет, Томск

E-mail: [mpsandu94@gmail.com](mailto:mpsandu94@gmail.com)

Глюконовая кислота и ее производные (соли или сложные эфиры) широко используются в рецептуре продуктов питания, фармацевтических препаратов, косметических средств, бытовой химии. В настоящее время приоритетным способом получения глюконовой кислоты является биотрансформация глюкозы в присутствии различных микроорганизмов [1]. Однако, биотехнологический метод имеет сложности, связанные с отделением целевого продукта, невозможностью повторного использования ферментов, экологическими проблемами. Использование гетерогенных систем на основе драгоценных металлов в реакции окисления глюкозы позволяет устранить данные недостатки.

Образцы катализаторов Pd-Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были приготовлены методом совместной пропитки из металлоорганических предшественников Pd(acac)<sub>2</sub> и Bi(ac)<sub>3</sub>. Заданное атомное соотношение металлов Pd : Bi = 3 : 1; 5 : 2; 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2. Методом рентгенофлуоресцентного анализа было установлено суммарное содержание металлов на поверхности носителя ~4-6,6 масс. %. Исследование поверхности образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало, что по мере увеличения доли висмута возрастает вклад частиц катализаторов крупного размера от до >100 (Pd : Bi = 1 : 2). Катализаторы были испытаны в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту при pH 9, T = 60 °C и мольном соотношении n(Glu)/n(Pd) = 5000 : 1 (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты каталитического эксперимента

Образец	X <sub>Гл</sub> , %	Y <sub>ГлК-та</sub> , %	S <sub>ГлК-та</sub> , %
Pd : Bi = 3 : 1	56,6	56,6	100
Pd : Bi = 5 : 2	52,2	51,8	99,2
Pd : Bi = 2 : 1	47,5	47,4	99,7
Pd : Bi = 1 : 1	42,1	42,1	100
Pd : Bi = 1 : 2	27,8	27,8	100

Наиболее высокие значения конверсии и выхода глюконовой кислоты достигнуты в присутствии катализатора Pd : Bi = 3 : 1. По мере увеличения доли висмута и сегрегации частиц наблюдается падение активности катализаторов, что приводит к уменьшению конверсии и выхода целевого продукта. Единственным побочным продуктом в ходе реакции в случае катализаторов Pd : Bi = 5 : 2 и 2 : 1 обнаружена фруктоза.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

### Литература:

[1] Ramachandran, S., Nair, S., Larroche, C., Pandey, A. // Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. 2017. P. 577-599.

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

## Получение бактериальной наноцеллюлозы из низкостоимостных источников

Ситникова А.Е.<sup>1,2</sup>, Шавыркина Н.А.<sup>1,2</sup>, Гладышева Е.К.<sup>2</sup>

1 – Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (БТИ АлтГТУ), Бийск  
2 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Бийск  
E-mail: [Sitnikova97.97@mail.ru](mailto:Sitnikova97.97@mail.ru)

Бактериальная наноцеллюлоза (БНЦ) – это биополимер с широким спектром применений: пищевая промышленность, биомедицина, электроника, косметология. Несмотря на востребованность БНЦ, ее промышленное производство до настоящего времени все еще связано с определенными трудностями [1, 2].

Одна из трудностей – высокая стоимость питательных сред, которая может достигать до 30% себестоимости продукции. Большинство исследований, посвященных производству БНЦ, проводилось на средах, содержащих в качестве источника углерода дорогостоящие компоненты, такие, как глюкоза, ксилит, маннит, а также добавки стимулирующие биосинтез БЦ, такие как дрожжевой экстракт, этанол, минеральные соли и др. [3]. С целью снижения себестоимости питательных сред рассматриваются способы получения БНЦ из возобновляемых целлюлозосодержащих источников сырья, таких, как отходы пальмового финика, сахарного тростника и т.д. [4, 5].

В ИПХЭТ СО РАН разрабатываются инженерные основы технологии получения БНЦ из плодовых оболочек овса и мискантуса с использованием симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* SA-12. Данная технология включает в себя химическую трансформацию сырья в субстраты, дальнейший ферментативный гидролиз и микробиологический синтез БЦ, выбранным продуцентом. Исследования сосредоточены на обнаружении закономерностей, связанных с изменением физико-химических свойств БНЦ в зависимости от условий биосинтеза при переходе от полусинтетической питательной среды [6] к новым питательным средам. Следует отметить, что исследования с использованием симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 проводятся впервые.

### Благодарности:

Исследования проведены и выполнены при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск), и за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01054).

### Литература:

- [1] Kolesovs S. Semjonovs P. // Appl Microbiol Biotechnol 104. 2020. P. 7723-7730.
- [2] Santmarti A., Liu H.W., Herrera N. et al. // Sci Rep 10. 2020. P. 15260.
- [3] Gullo M., China S.L., Petroni G. et al // Front. Microbiol.2019. Vol. 10. P. 1-12.
- [4] Ситникова А.Е., Шавыркина Н.А., Гладышева Е.К. / Актуальные проблемы сельского хозяйства горных территорий. Горно-Алтайск, 2019. С 456-459.
- [5] Abol-Fotouh D., Hassan M.A., Shokry H. et al // Sci Rep. 2020. P. 3491.
- [6] А.Е. Ситникова, Н.А. Шавыркина, Е.К. Гладышева и др. / Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. Бийск, 2019. С 417-421.

## Деактивация кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> при высоком давлении

Соромотин В.Н., Зубков И.Н., Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Денисов О.Д., Яковенко Р.Е.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)*

*имени М.И. Платова*

*E-mail: [kilativ90@yandex.ru](mailto:kilativ90@yandex.ru)*

Кобальтовые катализаторы на различных носителях привлекают широкое внимание для получения предельных углеводородов из синтез-газа в процессе GTL (газ в жидкость) [1]. Считается, что основным препятствием в создании промышленных производств GTL процессов является экономическая целесообразность, которая связана с производительностью катализаторов, сроком их службы и селективностью по побочным продуктам. Самым дорогим катализатором в GTL процессе является кобальтовый катализатор синтеза углеводородов. Срок службы кобальтовых катализаторов должен быть не менее 4 лет для того, чтобы коммерческий процесс был жизнеспособен [2]. Поэтому, разработка экономически привлекательных катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) на основе кобальта с высокой стабильностью требует детального фундаментального понимания механизмов дезактивации наноразмерных кристаллитов кобальта.

Ранее в работах [3,4] проводились испытания Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора при давлении 6,0 МПа. Был обнаружен необычный эффект роста селективности углеводородов C<sub>5+</sub> при повышении температуры синтеза (195-225 °С) [3]. Исследовалась стабильность катализатора на протяжении 1000 часов (три этапа) в изоконверсионных условиях, анализировалась скорость и предполагаемая причина дезактивации катализатора в этих условиях [4].

В настоящем исследовании использовался Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатор, приготовленный по такой же методике [3,4]. Каталитические испытания проводились при давлении 8,0 МПа, а катализатор не проходил предварительный этап разработки, остальные условия процесса аналогичны с работой [3].

В результате были получены данные каталитической активности, скорости дезактивации при трех температурах (205, 215, 225 °С), также был исследован фракционный и групповой состав продуктов синтеза. Был обнаружен эффект снижения селективности по метану с ростом температуры, аналогично работе [3]. Установлена скорость дезактивации и её изменение в зависимости от температуры процесса.

Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-33-90155\20.

### Литература:

- [1] Steynberg A.P., Dry M.E.// Studies in Surface Science and Catalysis. 2004 V. 152. P. 441.
- [2] Fleisch T.H., Sills R.A., Briscoe M.D.// Journal of Natural Gas Chemistry. 2002 V. 11. P. 1–14.
- [3] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A.// Catalysis Communication. 2017. V. 99. P. 25-29.
- [4] Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko, S.A.// Catalysis Letters. 2020. V. 150. P. 1932-1941.

## Бифункциональные катализаторы крекинга антрацена в сверхкритическом растворителе

Степачёва А.А., Семенова А.М., Монжаренко М.А., Гавриленко А.В., Сульман М.Г.  
Тверской государственный технический университет, Тверь  
E-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

Конверсия тяжелых углеводородов, в частности полиароматических, является одной из основных задач в нефтяной, угольной и биотопливной промышленности. Конверсия полиароматических соединений может быть осуществлена путем гидрирования или гидрокрекинга. Оба этих процесса характеризуются высоким потреблением водорода. Для снижения или минимизации потребления водорода могут быть успешно использованы сверхкритические подходы. Исследования показывают, что применение сверхкритических растворителей, помимо высокой конверсии исходного сырья, приводит к снижению вязкости и плотности получаемого продукта, а также предотвращает коксование катализаторов [1].

На сегодняшний день, интерес исследователей сосредоточен на разработке новых каталитических систем гидрокрекинга. В данном процессе наряду с гидрирующей способностью металлов, образующих активную фазу, важную роль играют текстурные и кислотные свойства. Высокая пористость и бимодальное распределение пор по размерам влияют на активность катализатора, облегчая адсорбцию субстрата, а также обеспечивая высокую дисперсность активной фазы. Селективность сильно зависит от кислотности носителя, особенно от наличия кислотных центров Бренстеда [2]. Высокая кислотность катализатора ускоряет процессы гидрокрекинга и способствует реакциям гидрогенолиза.

В данном исследовании были разработаны новые бифункциональные системы, сочетающие преимущества сверхсшитых полимеров с сильной кислотностью оксида кремния и активной фазой на основе оксида металла. Было изучено влияние предшественника оксида кремния и метода осаждения на текстурные свойства катализатора и его активность при гидрокрекинге полиароматических соединений (антрацена) в среде сверхкритического пропанола-2. Модификацию сверхсшитого полистирола проводили путем нанесения тетраэтоксисилана и аминопропилтриэтоксисилана методами пропитки и гидротермального нанесения. Металлосодержащая фаза наносилась на модифицированный носитель в среде субкритической воды.

Использование синтезированных катализаторов показывает преимущественное образование моноароматических соединений, таких как бензол, толуол, ксилолы. Следует отметить, что увеличение кислотности катализатора приводило к образованию большего количества моноароматических углеводородов (в основном толуола).

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-08-00080).

### Литература:

- [1] Kim D.-W., Jeon P.R., Moon S., Lee C.-H. // En. Convers. Manage. 2018. Vol. 161. P. 234–242.
- [2] Magendie G., Guichard B., Espinat D. // Catal. Today. 2015. Vol. 258. P. 304–318.

## Влияние примеси спиртов С3 на процесс каталитической дегидратации этанола и качество этилена

Сурмина М.А., Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В.  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [surmina@catalysis.ru](mailto:surmina@catalysis.ru)

Переработка биомассы 2-го поколения из непищевого сырья с целью получения биоэтанола и его производных способствует развитию сельского хозяйства и не противоречит этическим нормам. От вида биомассы и способа ее переработки зависит состав и количество примесей в биоэтаноле как продукте ее трансформации. Одними из основных примесей в биоэтаноле являются спирты С3 – пропанол и изопропанол. Примеси спиртов С3 в сырье могут тормозить скорость каталитического процесса [1, 2]. Исследование их влияния на процесс каталитической дегидратации этанола актуально как с технологической, так и с экономической точек зрения [3].

В настоящей работе исследовано влияние пропанола и изопропанола на конверсию этанола, распределение продуктов реакции и качество получаемого этилена. Сопоставлено качество образцов этилена, полученных при дегидратации чистого этанола 1-го поколения, модельных смесей этанола со спиртами С3, а также биоэтанола 2-го поколения, полученного из мискантуса\*. Исследование выполнено в проточном реакторе на алюмооксидном катализаторе [4], при вариации температуры 350–400 °С и концентрации спиртов С3 в расчете на безводный этанол 0–7 г/дм<sup>3</sup>; условное время контакта составило 0,28 с, концентрация этанола в сырье – 92 масс.%, концентрация этанола в парогазовой смеси – 74 мол.%.

В результате экспериментов установлено, что примеси спиртов С3 в количестве более 3–5 г/дм<sup>3</sup> приводят к существенному снижению активности катализатора и ухудшению качества этилена, при этом изопропанол оказывает более сильное воздействие на исследуемую реакцию. Присутствие в этаноле примесей спиртов С3 в количестве до 1 г/дм<sup>3</sup> не изменяет активности катализатора и подавляет образование побочных продуктов, что способствует повышению производительности по этилену, улучшению его качества, а также снижению себестоимости его производства.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710076-7).

### Литература:

- [1] Sanchez N., Ruiz R., Hacker V., Cobo M. // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. P. 11923-11942
- [2] Banzaraktsaeva S.P., Surmina M.A., Chumachenko V.A., Ovchinnikova E. V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. Vol. 93. N. 5. P.719–726
- [3] Mohsenzadeh A., Zamani A., Taherzadeh M.J. // ChemBioEng Reviews. 2017. Vol. 2. P. 75–91
- [4] Исупова Л.А., Данилевич В.В., Кругляков В.Ю. Катализатор процесса дегидратации этанола в этилен, способ его приготовления и способ получения этилена. RU2609263C1, 31.01.2017

\* Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории биоконверсии ИПХЭТ СО РАН (г. Бийск) за предоставление образцов биоэтанола 2-го поколения для исследований.

## Исследование каталитической гидроконверсии индола с использованием катализаторов на основе нитридов Mo-Ni

Сухоруков Д.А.<sup>1</sup>, Алексеева М.В.<sup>1</sup>, Заикина О.О.<sup>1</sup>, Булавченко О.А.<sup>1</sup>, Kikhtyanin O.<sup>2</sup>, Kubička D.<sup>2</sup>, Яковлев В.А.<sup>1</sup>

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

2 – *University of Chemistry and Technology Prague, Прага, Чешская республика*

E-mail: [dimasukhor@mail.ru](mailto:dimasukhor@mail.ru)

В XXI веке при значительном нарастании объёмов производства иловых осадков на водоочистных сооружениях и создаваемой ими большой экологической угрозе существует необходимость в эффективной утилизации данного типа отходов. Так, перспективы для получения биотоплив из иловых осадков открывает быстрый пиролиз с преимущественным образованием пиролизной жидкости (ППИО), имеющей в своём составе воду, высокие концентрации N-, O- и S-содержащих соединений. В результате, учитывая современные требования к составу топлива, необходима дальнейшая каталитическая гидрообработка (гидроконверсия) ППИО. При этом приоритетной задачей является эффективное гидродеазотирование (ГДА), т.е. удаление N-содержащих соединений из-за их высокой концентрации в ППИО по сравнению с сырой нефтью и лигноцеллюлозной бионефтью. Ранее проведенные исследования [1] показали высокую активность и селективность нитридов Mo в реакции ГДА, а дополнительное промотирование катализатора никелем способствовало увеличению эффективности целевого процесса [2]. При этом особенности влияния носителей на нитридную фазу, а также эффективность ГДА сырья с повышенным содержанием азота при мешающем влиянии серы и кислорода недостаточно освещены в литературе.

В настоящей работе были приготовлены нитриды Mo-Ni на различных носителях (SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цеолит TPIC-02) с применением пропитки носителя по влагоёмкости, соосаждения, метода золь-гель; в качестве образца сравнения выступал промышленный сульфидированный катализатор NiMo/P-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образцы катализаторов исследовались широким спектром физико-химических методов (ТПВ-H<sub>2</sub>, РФА, РФЭС, БЭТ, хемосорбция СО и др.) для выявления структурных особенностей формирования нитридной фазы. Исследование активности катализаторов в ГДА модельного соединения ППИО индола проводилось в реакторе периодического действия (автоклав, V = 300 мл) при температуре 350 °С и давлении H<sub>2</sub> 5,0 МПа (25 °С). Максимальная конверсия индола (100 %) и полное удаление азота было достигнуто на катализаторе с использованием носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для данной системы проведено расширенное исследование гидротермальной стабильности, а также исследование влияния S-содержащего соединения на ГДА индола при добавлении дибензотиофена (ДБТ) в реакционную смесь.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Чешского научного фонда (GAČR) в рамках реализации совместного научного проекта (РФФИ, грант № 19-53-26005; GAČR No. 20-28086J).

### Литература:

1. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth // *Catalysis*. – 1996. – P. 1-269.
2. W. Yuhong, L. Wei, Z. Minghui, G. Naijia, T. Keyi. // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2001. – Vol. 215, № 1-2. – P. 39-45.

## Разработка катализаторов Zr-SBA-15 процессов межмолекулярного переноса водорода для получения гамма-валеролактона из левулиновой кислоты

Сычев В.В.<sup>1</sup>, Еремина А.О.<sup>1</sup>, Зайцева Ю.Н.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>

1 – ИХХТ СО РАН, Красноярск

2 – СФУ, Красноярск

E-mail: [sychev.vv@icct.krasn.ru](mailto:sychev.vv@icct.krasn.ru)

Гамма-валеролактон (ГВЛ) – химическое соединение, платформенная молекула, обладающая огромным потенциалом. ГВЛ, рассматривается как перспективный растворитель, может служить сырьём для производства биотоплива, биополимеров, находит свое применение, как в пищевой, так и фармацевтической отраслях промышленности. [1]

ГВЛ получают путем прямого гидрирования (использование молекулярного H<sub>2</sub>) левулиновой кислоты (ЛК) и алкил-левулинов (АЛ) и при помощи реакции переноса водорода (РПВ), используя спирт в качестве растворителя и источника водорода. [2] Процесс каталитического переноса водорода не требует ни высокого давления водорода, ни обязательного использования катализаторов на основе благородных металлов, что положительно влияет на экономическую составляющую процесса. [2]

**Целью данной работы** является разработка твердых катализаторов процессов межмолекулярного переноса водорода на основе мезопористого силиката SBA-15, содержащего наночастицы Zr.

Получена серия катализаторов Zr-SBA-15 2-мя методами: послойное нанесение и соосаждение [3,4]. Раствор пропоксида циркония (IV) в *n*-пропанол был использован в качестве источника циркония. Катализаторы Zr-SBA-15 исследованы методами адсорбции N<sub>2</sub>, РФС, РФА, ПЭМ, ИКС, UV-vis, рНтнз.

Методом РФА подтверждено, что мезопористая структура SBA-15 сохраняется после нанесения Zr. Методом РФС установлено, что образцы, полученные послойным нанесением, содержат большее количество Zr по сравнению с образцами, полученными соосаждением.

Реакцию межмолекулярного переноса водорода проводили в автоклаве, при автогенном давлении в диапазоне температур (130-190 °С), варьируя соотношение субстрат/катализатор, а также время процесса, используя изопропанол в качестве растворителя и источника водорода, и ЛК в качестве субстрата. Катализаторы, полученные методом послойного нанесения, продемонстрировали наибольшую каталитическую активность, стабильность и обеспечили выход ГВЛ свыше 90 % уже через 90 минут при 190 °С.

### Благодарности:

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00636).

### Литература:

1. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. Green Chem. 15 (2013) 584.
2. Osatiashtiani A., Lee A.F., Wilson K.J. Chemical Technology & Biotechnology 92 (2017) 1125.
3. Iglesias J., Melero J. A., Morales G., Paniagua M., Hernández B., Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. Catalysis Science & Technology (17) 2018, 4485.
4. Cecilia J. A., García-Sancho C., Mérida-Robles J. M., Santamaría-González J., Moreno-Tost R. Maireles-Torres P. Catalysis Today. (254) 2015, 43.

## Получение синтез-газа путем углекислотной конверсии метана на никель-содержащих оксидах церия-циркония

Федорова В.Е.<sup>1</sup>, Симонов М.Н.<sup>1,2</sup>, Беспалко Ю.Н.<sup>1</sup>, Валеев К.Р.<sup>1</sup>,  
Смаль Е.А.<sup>1</sup>, Садыков В.А.<sup>1,2</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

E-mail: [valeria@catalysis.ru](mailto:valeria@catalysis.ru)

В настоящее время острыми проблемами является ограниченность полезных ископаемых (нефть, уголь, природный газ) и экологическое загрязнение атмосферы парниковыми газами [1]. Активно изучаются процессы переработки возобновляемого сырья до полезных химических продуктов. Одним из таких процессов является углекислотная конверсия метана (УКМ), который позволяет переработать парниковые газы в синтез-газ.

Ni-содержащие катализаторы привлекательны с экономической точки зрения. Тем не менее, основными недостатками таких систем являются спекание никеля и быстрая дезактивация. Использование в качестве носителей сложных оксидов с высокой подвижностью кислорода позволяет увеличить активность и стабильность катализаторов. Реакционную способность и подвижность кислорода возможно увеличить путем введения дополнительных катионов в состав оксидного носителя [2].

В работе были синтезированы, детально охарактеризованы физико-химическими методами исследования и изучены в реакции УКМ катализаторы на основе никель-содержащих оксидов церия-циркония, модифицированных Ti и Ti+Nb. Системы были получены двумя способами – методом полимерных предшественников (Пекини) и путём синтеза в сверхкритических флюидах. Добавление никеля осуществляли также двумя способами – пропиткой по влагеёмкости и «one-pot» методом (одновременное введение катионов никеля на стадии синтеза оксида).

Методом РФА было показано, что в обоих случаях сложные оксиды представляют собой одну фазу – кубический твёрдый раствор  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Стоит отметить, что катионы Ti и Nb полностью встроились в структуру флюорита. По данным ПЭМ, средний размер кристаллитов сложного оксида составляет 15 нм.

Катализаторы были исследованы в реакции УКМ в диапазоне температур от 600 до 750 °C при времени контакта 7,5 и 10 мс и исходной концентрации 15 %  $\text{CH}_4$  и 15 %  $\text{CO}_2$ . В ходе работы были получены зависимости конверсий реагентов и выходов продуктов от времени реакции и температуры. Было показано влияние метода синтеза сложного оксида на каталитические свойства. Обнаружено, что самым активным образцом является Ti-содержащий катализатор, а самым стабильным – нанесённый катализатор, модифицированный катионами Ti и Nb.

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 18-73-10167.

### Литература:

- [1] Makri M. et al. // Adv.Catalysis. 2015. № 259. P. 115
- [2] Simonov M.N. et al. // Nanomaterials. 2020. T. 10, 1281.

## Гидроизомеризация н-гексадекана на цеолитсодержащих катализаторах «без связующего»

Хайруллина З.Р.<sup>1</sup>, Аглиуллин М.Р.<sup>2</sup>, Кутепов Б.И.<sup>2</sup>

1 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

2 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

E-mail: [zul93@yandex.ru](mailto:zul93@yandex.ru)

Гидроизомеризация н-парафинов имеет важное промышленное значение для производства высококачественных дизельных топлив, которые обеспечивают эксплуатацию автомобилей даже в экстремальных условиях. В процессе гидроизомеризации н-парафины на бифункциональных катализаторах последовательно превращаются в моно- и диветвильные изомеры, которые характеризуются более низкими температурами застывания и помутнения. В условиях высокой гидрирующей-дегидрирующей активности катализатора (при использовании Pt или Pd) скорость процесса гидроизомеризации н-парафинов будет во многом определяться характеристиками кислотного носителя [1]. Целью данной работы было исследование влияния природы гранулированного кислотного носителя на результаты гидроизомеризации н-гексадекана.

Для достижения выше описанной цели были приготовлены гранулированные носители на основе ZSM-5 и SAPO-11 по технологии «без связующего» [2-3]. Платиносодержащие образцы катализаторов были получены методикой по водопоглощению из расчёта 0.5% масс. Pt от массы носителя. Образцы охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ, ТПД NH<sub>3</sub> и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полученные образцы катализаторов характеризуются удельной поверхностью S<sub>БЭТ</sub> от 210 до 235 м<sup>2</sup>/г и суммарной кислотностью по NH<sub>3</sub> от 350 до 400 мкмоль/г.

Полученные бифункциональные образцы катализаторов Pt/SAPO-11 БС и Pt/ZSM-5 БС были испытаны в модельной реакции гидроизомеризации н-гексадекана. Реакцию осуществляли в проточном реакторе со стационарным слоем при 270 – 350 °С и атмосферном давлении с объемной скоростью подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>.

Установлено, что при близких степенях превращений сырья ~ 50% для образца Pt/SAPO-11 БС наблюдалась более высокая селективность (селективность ~ 95%) по сравнению с Pt/ZSM-5 БС (селективность ~ 5%), что связано с меньшей силой кислотных центров, которые более селективны в указанном превращении. При этом для образца Pt/ZSM-5 БС максимальный выход достигается при 270 °С, в то время как для Pt/SAPO-11 БС только при 320 °С, что обусловлено большей силой кислотных центров первого.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект № 18-33-00077 мол\_а).

### Литература:

- [1] Deldari H. //Applied Catalysis A: General. – 2005. – Т. 293. – С. 1-10.
- [2] Патент РФ 2713449/18.04.2019 Гранулированный цеолит ZSM-5 без связующего и способ его получения // Патент России № 2713449. 2020. Бюл. № 4. / Травкина О.С. и др.
- [3] Аглиуллин М.Р. И др. //Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20. – №. 3.

## Влияние муравьиной кислоты на каталитические превращения гудрона

Чичкань А.С.<sup>1,2</sup>, Чесноков В.В.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: [AlexCsh@yandex.ru](mailto:AlexCsh@yandex.ru)

В связи с увеличением мировой потребности в моторных топливах существенно возрастает необходимость использования в нефтепереработке нетрадиционного тяжелого нефтяного сырья (ТНС), включающего в себя тяжелые нефти, природные битумы, тяжелые остаточные нефтяные фракции (гудрон, мазут), битуминозные пески и горючие сланцы. Наиболее популярными схемами переработки гудрона и других тяжелых остатков является замедленное коксование. В настоящей работе сделана попытка модифицировать процесс коксования гудрона. Предполагается, что добавка муравьиной кислоты позволит гибко регулировать выход и свойства получающийся продуктов коксования.

Целью данной работы является изучение влияния добавки муравьиной кислоты и катализаторов различного типа на выход и свойства жидких продуктов гидрокрекинга гудрона.

Катализатор 8%Ni-2.5%Mo/Сибунит готовили методом пропитки исходного носителя Сибунит совместным раствором солей нитрата никеля  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и аммония молибденовокислого  $(NH_4)_2MoO_4$ . Затем получаемый образец сушили при 250 °С в течение 30 мин, а после восстанавливали в проточной реакторе в потоке водорода при 400 °С в течение 1 ч. Каталитические превращения гудрона проводили в автоклаве при 350-500 °С и давлении 1 МПа.

В результате проведенных исследований были изучены особенности каталитического крекинга гудрона при 350 °С и давлении 1,0 МПа в присутствии муравьиной кислоты, цеолита BEA и катализатора 8%Ni-2,5%Mo/Sibunit [1]. Проведенные исследования показали, что добавка муравьиной кислоты позволяет эффективно вести гидрокрекинг такого тяжелого сырья, как гудрон. Установлено, что для последовательности каталитических систем: гудрон-> (гудрон-муравьиная кислота) -> (гудрон-муравьиная кислота-цеолит BEA) -> (гудрон-муравьиная кислота-цеолит BEA-катализатор 8%Ni-2,5%Mo/Sibunit) происходит рост как конверсии в превращении гудрона, так увеличение селективности по светлым (бензино-дизельным) фракциям. Кроме того, для системы: гудрон-муравьиная кислота-цеолит BEA- катализатор 8%Ni-2,5%Mo/Sibunit наблюдается значительное снижение содержания серо- и азотосодержащих компонентов. Так, если исходный гудрон содержит серы и азота соответственно 1,50% и 0,86%, то после каталитического крекинга этой системы жидкие продукты содержат - 0,73% и 0,18%.

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – проект № 17-73-30032.

### Литература:

[1] Chesnokov V.V., Dik P.P., Chichkan A.S. // Energies. 2020. V.13. N17. 4515:1-12. DOI: [10.3390/en13174515](https://doi.org/10.3390/en13174515)

## Особенности применения инфракрасной спектроскопии НПВО в режиме химической визуализации для *in situ* исследования сложных органических систем

Шалыгин А.С.<sup>1</sup>, Казарян С.Г.<sup>1,2</sup>, Мартьянов О.Н.<sup>1</sup>

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London, United Kingdom*

E-mail: [shas@catalysis.ru](mailto:shas@catalysis.ru)

ИК-Фурье спектроскопическая визуализация или химическая визуализация – это метод ИК спектроскопии, который позволяет получать информацию об образце с пространственным разрешением. В основе данного метода лежит использование так называемого матричного детектора (Focal Plane Array Detector), состоящего из матрицы отдельных детекторов – «пикселей», что позволяет регистрировать тысячи спектров за одно измерение. В итоге результатом измерения является не один усредненный ИК спектр, а «химическая фотография», позволяющая анализировать особенности пространственного распределения в образце определенных молекулярных фрагментов [1]. Отдельным направлением химической визуализации является развитие методов ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Визуализация в режиме НПВО может быть реализована в макро- (Macro-ATR FT-IR Imaging) варианте с использованием приставок НПВО к обычному ИК-Фурье спектрометру или микро- (Micro-ATR FT-IR Imaging) – с использованием НПВО объективов для ИК микроскопа.

Метод инфракрасной визуализации был впервые использован нами для изучения процессов агрегации и осаждения асфальтенов в проточном режиме в условиях динамического смешивания с флокулянтном (гептаном) [2]. Получены карты распределения компонентов модельной смеси гептана, бензола и асфальтенов в зависимости от экспериментальных параметров процесса. Анализ химического состава полученных асфальтенсодержащих осадков показал их пространственную неоднородность, в том числе в соотношении  $-CH_3$  и  $-CH_2$  групп.

Проведено исследование возможных межмолекулярных взаимодействий гомологического ряда ионных жидкостей  $[C_nMIM][BF_4]$   $n=2, 4, 6, 8, 10$  с сорбированным  $CO_2$  [3]. Ионные жидкости были исследованы в среде  $CO_2$  при повышенном давлении и температуре, что позволило однозначно определить термодинамические параметры их взаимодействия с диоксидом углерода. Выявлена корреляция между энтальпией растворения  $CO_2$  в ионных жидкостях и максимумами положений полос  $\nu_3 CO_2$ .

### Благодарности:

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках гранта № 075-15-2019-1876 и грантом Российского научного фонда (проект № 20-79-00183)

### Литература:

- [1] S.G. Kazarian, K.L.A. Chan // *Macromolecules*. 36 (2003) 9866–9872.
- [2] Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Kazarian S.G., Martyanov O.N. // *J. Petroleum Science and Engineering*. 2019. V.181. 106205.
- [3] Shalygin A.S., Nesterov N.S., Prikhod'ko S.A., Adonin N.Y., Martyanov O.N., Kazarian S.G. // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V.315. 113694

## Применение дифракционных методов для оценки степени кристалличности и структурной диагностики биополимеров

Яценко Д.А.<sup>1,2</sup>, Медведева Т.Б.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

E-mail: [yatsenko@catalysis.ru](mailto:yatsenko@catalysis.ru)

Растительная биомасса - крупнейший по использованию в мировом хозяйстве возобновляемый ресурс. Морфология и структурные особенности напрямую влияют на характеристики и свойства получаемых продуктов.

Биополимеры принято рассматривать состоящими из разупорядоченных (аморфных) и упорядоченных (кристаллических) областей. При этом кристаллиты обычно имеют нитевидную форму и очень малы в диаметре (обычно 2 – 5 нм). Для целлюлозы различают несколько полиморфных модификаций, отличающихся взаимным расположением и ориентацией целлобиозных фрагментов [1]. Особенности строения целлюлоз и сложная структура часто приводят к проблемам при получении данных и ошибкам при их интерпретации [2].

Метод рентгеновского дифракционного анализа позволяет проводить идентификацию фаз, определить структурные характеристики биополимеров, средний размер кристаллических областей и их долю (индекс кристалличности - ИК). В отличие от спектральных методов (инфракрасная колебательная спектроскопия и метода ядерно-магнитного резонанса) дифракционный метод позволяет дать информацию напрямую.

Для определения ИК по дифракционным данным в настоящее время активно применяются 4 методики [3]. Однако некоторые из них являются очень упрощенными, выполняются в ручном режиме и не являются корректными из-за большого числа допущений, базируются на ряде приближений, которые не всегда выполняются. Следствием чего является значительный разброс получаемых данных. При этом для целлюлоз с высокой степенью аморфности (при степени кристалличности менее 30-50 %) большинство подходов практически не применимы.

В докладе будут обсуждаться строение биополимеров, особенности проведения дифракционного эксперимента, источники погрешностей, анализ влияния инструментального вклада и представлено сравнение результатов определения степени кристалличности целлюлозы по различным дифракционным методикам (методы Сегала, Руланда, декомпозиции и Ритвельда).

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1884.2020.8.

### Литература:

[1] French A.D. // Cellulose. 2014 V. 21. P. 885–896.

[2] Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. // Biotechnol Biofuels. 2010. V. 3. P. 10.

[3] Яценко Д.А., Медведева Т.Б. // ЖСХ. 2019. Т. 60. № 9. С. 1290.



**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ**

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **СД-1 ÷ СД-13**

## Синтез гамма-валеролактона реакцией гидрирования левулиновой кислоты с применением катализатора Ru/HZSM-5

Абусук Д.А., Никошвили Л.Ж.

*Тверской государственный технический университет, Тверь*

*E-mail: [Abusuek@rambler.ru](mailto:Abusuek@rambler.ru)*

В связи с увеличением мирового спроса на энергию и постепенным истощением ископаемых топливных ресурсов, возобновляемое лигноцеллюлозное сырье активно исследуется в качестве альтернативного источника топлива и химикатов. Гидролиз лигноцеллюлозы позволяет получить перечень ценных химических соединений, одной из которых является левулиновая кислота (ЛК). ЛК в свою очередь, может быть преобразована в гамма-валеролактон (ГВЛ), 2-метилтетрагидрофуран, 1,4-пентандиол, валериановую кислоту [1,2]. Особую популярность получил ГВЛ, применяемый в качестве топливной добавки, растворителя для переработки биомассы, прекурсора для производства углеводов, полимеров и других ценных химикатов [3]. Из широкого перечня гетерогенных каталитических систем на основе благородных и неблагородных металлов, используемых в реакции гидрирования ЛК в ГВЛ, рутений показал себя наиболее эффективным катализатором [4]. В топливно-нефтяной промышленности в качестве каталитического носителя, благодаря своей относительно высокой кислотности и минимальному выщелачиванию металлов из каталитической системы, особенно распространены цеолиты [5].

В рамках исследования была синтезирована каталитическая система на основе HZSM-5 (с кремнеземным модулем 40) с расчетным содержанием Ru 3 мас.%, содержащий в качестве активной фазы частицы RuO<sub>2</sub>. Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

В ходе тестирования каталитической системы 3%Ru/HZSM-5 в реакции гидрирования ЛК в периодическом режиме в водной среде при 1000 об/мин варьировались условия реакции (температура 40-100 °С, давление водорода 0.5-2 МПа, соотношение ЛК/катализатор 50-100 г/г). По результатам исследования 3%Ru/HZSM-5 были определены оптимальные условия реакции (ЛК/катализатор 50г/г, 100°С, 1 МПа) позволяющие получить до 98% конверсии ЛК за время реакции 60 мин.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008).**

### **Литература:**

- [1] Simakova I.L. [et al.] // Catal. Sustain. Energy. 2019. V.6. P. 38
- [2] Cao S., Monnier J.R., Regalbuto J.R.// J. Catal. 2017. V.347. P. 72
- [3] Albani D. [et al.] // Green Chem., 2017. V. 19 . P. 2361
- [4] Novodarszki G. [et al.] // Catal. Sci. Technol. 2019. V.9. P. 2291
- [5] Losch P., Pinar A. B., Willinger M. G.[et al.] // J. Catal. 2017. V. 345. P. 11

## Гидроизомеризация цетана на Pt/SAPO-11 с различной морфологией

Хайруллина З.Р.<sup>1</sup>, Аглиуллин М.Р.<sup>2</sup>, Кутепов Б.И.<sup>2</sup>

1 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

2 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

E-mail: [zul93@yandex.ru](mailto:zul93@yandex.ru)

В современном мире все больше ужесточаются требования к качеству нефтепродуктов при постоянном увеличении потребности в них. Главным компонентом, ограничивающим применение высококачественных дизельных топлив и смазочных материалов, которые обеспечивают работу механизмов даже в экстремальных условиях, являются н-парафины, которые кристаллизуются в условиях пониженных температур. Традиционных методов получения низкозастывающих дизельных топлив зачастую бывает недостаточно и требуется модернизация технологий производства. Одним из наиболее распространенных и эффективных методов получения низкозастывающих дизельных топлив является гидроизомеризация высших н-парафинов в дизельных фракциях. В процессе гидроизомеризации н-парафины превращаются в моно- и диветвильные изомеры, которые характеризуются более низкими температурами застывания и помутнения.

Известно, что гидроизомеризация н-парафинов осуществляется на бифункциональных катализаторах. В условиях высокой гидрирующей-дегидрирующей активности металлических центров скорость процесса гидроизомеризации н-парафинов будет во многом определяться характеристиками кислотного носителя.

В данной работе было исследовано влияние морфологии силикоалюмофосфатного молекулярного сита SAPO-11 на результаты гидроизомеризации цетана.

Для достижения выше описанной цели были приготовлены платиносодержащие образцы катализаторов (0,5 % масс Pt) на основе молекулярных сит SAPO-11 с различной морфологией последних. Образцы охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ, ТПД NH<sub>3</sub> и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полученные образцы катализаторов характеризуются близкими удельной поверхностью S<sub>БЭТ</sub> от 210 до 235 м<sup>2</sup>/г и суммарной кислотностью по NH<sub>3</sub> от 350 до 400 мкмоль/г. Полученные образцы были испытаны в модельной реакции гидроизомеризации н-гексадекана. Реакцию осуществляли в проточном реакторе со стационарным слоем при 270 – 350 °С и 20 атм с объемной скоростью подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>.

Установлено, что катализатор на основе образца SAPO-11, характеризующегося псевдосферической морфологией с размером агрегатов от 8 до 10 мкм состоящий из первичных кристаллов от 200 до 300 нм, позволял достичь выхода изомеров гексадекана более 70 %, при этом на катализаторе на основе образца SAPO-11, обладающего кубической морфологией с размером кристаллов от 1 до 2 мкм, выход составлял не более 50 %.

### Литература:

- [1] Deldari H. //Applied Catalysis A: General. – 2005. – Т. 293. – С. 1-10.
- [2] Giannetto G. E., Perot G. R., Guisnet M. R. //Industrial & engineering chemistry product research and development. – 1986. – Т. 25. – №. 3. – С. 481-490.

## Исследование влияния элементного состава сложных оксидов $GdBO_3$ ( $B = Mn, Fe, Co$ ) на тип углеродных отложений, образующихся в процессе углекислотной конверсии метана

Аллабергенова Р.К.<sup>1</sup>, Ожигина А.Р.<sup>1</sup>, Крючкова Т.А.<sup>1</sup>, Шешко Т.Ф.<sup>1</sup>, Серов Ю.М.<sup>1</sup>,  
Яфарова Л.В.<sup>2</sup>, Зверева И.А.<sup>2</sup>

1 - Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: [r.allabergenova.25@gmail.com](mailto:r.allabergenova.25@gmail.com)

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является одним из перспективных способов утилизации таких парниковых газов как  $CO_2$  и метан. Однако большинство каталитических систем подвержено дезактивации вследствие отложения углерода на поверхности, который может существовать в виде трех форм: пиролитический кокс, нитевидный углерод и смола [1, 2].

Поскольку на тип углеродных отложений и скорость их образования влияют не только условия реакции, но и природа и структура катализатора, целью данной работы явилось изучение влияния элементного состава сложных оксидов  $GdBO_3$  ( $B = Mn, Fe, Co$ ) на тип углеродных отложений, образующихся во время процесса УКМ.

Объектами исследования являлись образцы сложных слоистых оксидов  $GdBO_3$  ( $B = Mn, Fe, Co$ ), которые были получены золь-гель методом [3].

Комплекс физико-химических методов исследования (РФА, СЭМ, ТГА) образцов до и после тестирования каталитических свойств, позволил выявить образование различных форм углерода на их поверхности. С помощью методов РФА было установлено, что осаждение углерода непосредственно на поверхности катализаторов происходит в форме графита (пиролитического кокса). Однако по данным ТГА образцов количество осажденного углерода зависит от природы элемента: с переходом от Mn или Fe к Co наблюдается уменьшение степени отложения углерода на поверхности. В то же время, в ряду Mn - Fe - Co, несмотря на увеличение всех каталитических характеристик и сохранение активности, наблюдался рост дисбаланса по углероду, связанный с образованием «легких форм углерода». Анализ микрофотографий  $GdBO_3$  ( $B = Mn, Fe, Co$ ) показал, что помимо графита, на поверхности образуются углеродные отложения нитевидной формы (углеродные нанотрубки). Также отметим, что для всех изученных оксидов образование «смолы» и «инкапсулирования» частиц катализатора и последующей их дезактивации выявлено не было.

### Благодарности:

Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН «5-100». Работа выполнена при поддержке стипендии и гранта Президента Российской Федерации (№ СП-1164.2019.1 и МК-480.2020.3).

### Литература:

- [1] N. A. K. Aramouni, Jad G. & Tarboush, Belal Abu & Zeaiter, Joseph & Ahmad, Mohammad N., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 2570 (2018).
- [2] C.H. Bartholomew, Applied Catalysis A: General, 212 17 (2001).
- [3] Yafarova L. V., Chislova I. V., Zvereva I. A., Kryuchkova T. A., Kost V. V., Sheshko T. F. // J. Sol-Gel Sci. Technol. Volume 92, Issue 2, Pages 264-272

## Синтез и исследование никелевых катализаторов на основе упорядоченного SBA-15, модифицированного оксидами La, Ce и Mn

Грабченко М.<sup>1</sup>, Дорофеева Н.<sup>1</sup>, Ларичев Ю.<sup>2</sup>, Лиотта Л.<sup>3</sup>, Водянкина О.<sup>1</sup>

*1 – Томский государственный университет, Томск*

*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*3- Институт исследования наноструктурных материалов, Палермо*

*E-mail: [marygra@mail.ru](mailto:marygra@mail.ru)*

Контроль размера и морфологии Ni наночастиц (НЧ) имеет первостепенное значение для высокотемпературных процессов, таких как углекислотная конверсия метана и паровая конверсия этанола, с точки зрения активности и стабильности катализатора. Эффективным способом улучшения диспергирования и подавления агрегации Ni НЧ является введение его в пористое пространство носителей с высокой удельной поверхностью и пористостью, среди которых SBA-15 представляют особый интерес [1]. Однако, Ni НЧ способны диффундировать из мезопористых каналов на внешнюю поверхность носителя при повышенных температурах из-за слабого взаимодействия Ni–носитель [1]. Возможным решением данной проблемы является использование модифицирующих оксидов, усиливающих взаимодействие Ni–носитель [2]. Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия предшественника активного компонента NiO с носителем SBA-15, модифицированного бинарными и индивидуальными оксидами La, Ce, Mn.

10% Ni/SBA-15 и 10% Ni/MeO<sub>x</sub>/SBA-15 (Me = La, Ce, Mn) получены методом последовательной пропитки SBA-15 по влагоёмкости с использованием соответствующих водных растворов нитратов и добавкой лимонной кислоты. Синтезированные образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, РФА, МУРР и H<sub>2</sub>-ТПВ.

Показано, что в случае нанесения NiO на SBA-15 наблюдается значительное уменьшение параметра решетки, что связано с внедрением Ni<sup>2+</sup> в структуру SBA-15. Анализ МУРР для NiO/SBA-15 показал, что частицы NiO имеют бимодальное распределение: частицы около 10 нм локализованы в пористом пространстве, более крупные частицы (>15 нм) распределены на внешней поверхности матрицы SBA-15. В случае модифицирования поверхности SBA-15 оксидами La, Ce, Mn распределение частиц оксидов зависит от присутствия координатора на стадии синтеза: в присутствии лимонной кислоты удается достичь более равномерного их распределения и существенного уменьшения доли крупных частиц. Модифицирование оксидом лантана SBA-15, вероятно, приводит к образованию поверхностных силикатов лантана, утолщению стенок и уменьшению параметра решетки. Размер и характер взаимодействия частиц Ni НЧ с носителем зависит от природы и распределения модификатора в структуре SBA-15.

### **Благодарности:**

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-30026.

### **Литература:**

- [1] Kang D., Lim H.S., Lee J.W. // International journal of Hydrogen energy. 2017. V. 42. P.11270-11282.  
[2] Li D., Zeng L., Li X., Wang X., Ma H., Assabumrungrat S., Gong J. // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 176–177. P. 532–541.

## Использование катализатора Ru/СПС для гидрирования ксилозы и лактозы в непрерывном режиме

Бровко Р.В., Григорьев М.Е., Манаенков О.В., Матвеева В.Г.  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»  
E-mail: [Romanvictorovich69@mail.ru](mailto:Romanvictorovich69@mail.ru)

Процессы гидрирования, наряду с процессами окисления, имеют большое значение в современной химической промышленности. Одним из них является гидрирование моно- и дисахаридов до соответствующих полиолов с использованием гетерогенных катализаторов. Наибольшее значение в технологии имеют сорбит, ксилит, манит, лактит, интерес к которым ежегодно растет в связи с производством витамина С, поверхностно-активных веществ, сахарозаменителей и др. В 2000 году рынок ксилита составил 200 миллионов долларов. До 2007 года рост производства составлял 15 %. Цены на ксилит в настоящее время варьируются от 4 до 5 долларов США/кг. [1]. Кроме ксилита, спрос растёт также на лактит и манит.

В данной работе был использован Ru-содержащий катализатор на основе свёрнутого полистирола – полимера, содержащего аминогруппы (3 % Ru/СПС MN 100). Аминогруппы свёрнутого полистирола способствуют большей гидрофильности полимера, что существенно при нанесении Ru-содержащего прекурсора и формирования каталитически активных металлосодержащих частиц. Применение рутения в качестве активного металла обусловлено его большей активностью и стойкостью в реакционных средах с различным значением pH по сравнению с никелем.

3 % Ru/СПС MN 100 показал хорошую активность в процессе гидрирования ксилозы и лактозы до ксилита и лактита соответственно. На процесс гидрирования сильное влияние оказывала температура. При гидрировании ксилозы увеличение температуры от 103 до 120 °С отрицательно сказывалась на селективности по ксилиту, которая уменьшалась с 96 до 91 %, а при гидрировании лактозы повышение температуры от 100 до 130 °С приводило к резкому снижению селективности по лактиту с 98 до 38 %, что связано с проходящим параллельно процессом – гидролизом лактозы и гидрированием полученных моносахаридов.

Исследование катализатора методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что после проведения процесса гидрирования ксилозы с варьированием температуры происходит увеличение микропор отработанного катализатора в среднем на 4 – 5 % от значения исходного катализатора, а также увеличение объёма пор на 16,7 %, что способствует незначительному улучшению адсорбционных характеристик катализатора 3 % Ru/СПС MN 100. При проведении анализа катализатора методом РФА установлении, что в процессе проведения экспериментов практически не происходит лигирования активного металла (относительное уменьшение массового содержания Ru в отработанном катализаторе 0,03 %).

### Благодарности:

Работа была выполнена в рамках проекта 19-08-00419 финансируемого РФФИ.

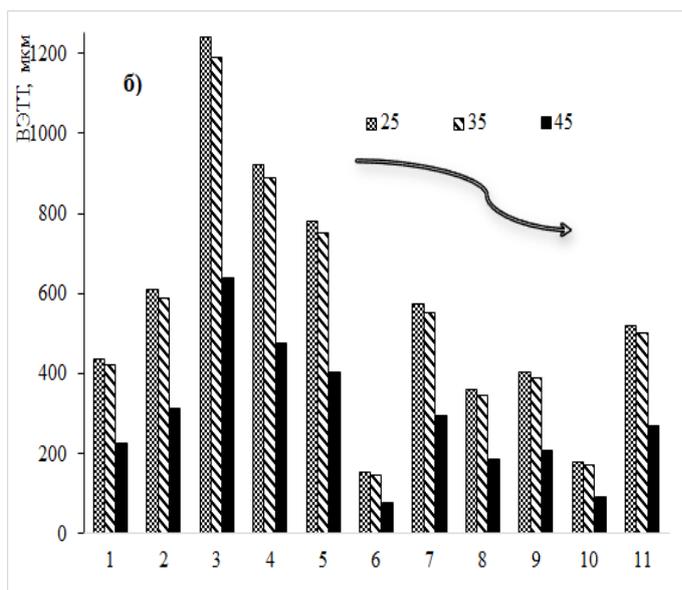
### Литература:

[1] Kocoloski M, Michael Griffin W, Scott Matthews H // Energy Policy. 2011, 39, p. 47–56.

## Особенности разделения дихлорфенолов на каркасных структурах типа НКУСТ-1

Костылева А.И., Ковтун С.О., Маркова Е.Б.  
 Российский университет дружбы народов, Москва  
 E-mail: [1032172843@rudn.university](mailto:1032172843@rudn.university)

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ. Разделение компонентов в нефтепродуктах является весьма сложной задачей. К примеру дихлорфенолы используются как промежуточные химические соединения и консерванты в производстве красок, тканей, косметики и кожи, но являются токсичными при загрязнении вод. Представляется интересным их сорбция и разделение с целью дальнейшего использования. Установлено, что при относительно высоких расходах элюента повышение температуры до 45 °С приводит к двукратному увеличению эффективности массообмена (уменьшению ВЭТТ) независимо от летучести аналитов. Эффект влияния продольной диффузии на размытие зон разделяемых аналитов не проявляется при низкой температуре. В качестве аналитов использовали трудноразделимую смесь из хлорфенолпроизводных (рис.1).



№	Название вещества
1	2,3-дихлорфенол
2	2,6-дихлорфенол
3	2,5-дихлорфенол
4	2,4-дихлорфенол
5	3,4-дихлорфенол
6	3,5-дихлорфенол
7	2,3,5-трихлорфенол
8	2,3,6-трихлорфенол
9	2,4,5-трихлорфенол
10	2,4,6-трихлорфенол
11	4-хлорфенол

Рисунок 1. Зависимость ВЭТТ различных аналитов от температуры с элюентом СНЗСН

Дальнейшее исследование по влиянию температуры на хроматографические характеристики, такие как коэффициент селективности и степень разделения показали, что с увеличением температуры селективность ухудшается, и не зависит от применения различных растворителей в качестве элюента.

При отсутствии близких значений ВЭТТ имеет место хорошее разделение сложноразделимой дихлорфенольной фракции.

**Благодарности:** Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

## Влияние параметров реакции на выход и селективность глюконовой кислоты в реакции окисления глюкозы в присутствии $\text{Pd}_3\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Ковтунов М.А.<sup>1</sup>, Санду М.П.<sup>1,2</sup>, Курзина И.А.<sup>1</sup>

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

2 – Сибирский государственный медицинский университет, Томск

E-mail: [mikhailkovtunov@gmail.com](mailto:mikhailkovtunov@gmail.com)

Глюконовая кислота широко используется в различных областях промышленности. В настоящее время для её синтеза применяют биотехнологический метод. Однако данный способ обладает рядом недостатков: сложность отделения и низкая скорость образования целевого продукта, невозможность многократного использования ферментов, высокие требования к стерильности реакционной среды. Альтернативным способом получения глюконовой кислоты, устраняющим данные недостатки, является аэробное окисление глюкозы в присутствии твердофазных катализаторов.

Катализатор  $\text{Pd}_3\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$  приготовлен совместной пропиткой носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растворённых в уксусной кислоте прекурсоров металлов; определённое методом РФЛА анализом массовое соотношение металлов составило 3,6 масс.% для палладия и 2,2 масс.% для висмута. Сформированы мелкие частицы размером 1-8 нм со средним диаметром 4 нм. При исследовании поверхности катализатора методом ПЭМ с ЭДС было установлено, что частицы катализатора  $\text{Pd}_3\text{Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$  находятся в непосредственной близости друг от друга, что позволяет предположить образование биметаллических структур. По результатам РФА и электронной дифракции на отдельных участках сделано заключение о формировании трёх фаз на поверхности носителя: биметаллических  $\text{BiPd}$  и  $\text{Bi}_2\text{Pd}_5$  и смешанной оксидной фазы  $\text{PbBi}_2\text{O}_4$ .

Реакция окисления глюкозы проведена при двух варьируемых параметрах – температуре и уровне pH. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты каталитического эксперимента

Температура	$X_{\text{Гл}}$ , %	$Y_{\text{ГЛК-та}}$ , %	$S_{\text{ГЛК-та}}$ , %	Уровень pH	$X_{\text{Гл}}$ , %	$Y_{\text{ГЛК-та}}$ , %	$S_{\text{ГЛК-та}}$ , %
20	1,7	1,7	100	6	3,6	3,6	100
30	6,9	6,9	100	7	17,1	17,1	100
40	17,6	17,6	100	8	51,0	51,0	100
50	25,0	25,0	100	9	56,6	56,6	100
60	56,6	56,6	100	10	72,9	68,7	94,3
				11	68,30	63,3	80,8
				12	70,80	38,1	43,2

Оптимальное значение pH для проведения каталитического эксперимента находится в диапазоне 8-9, поскольку наблюдаются более высокие выходы целевого продукта без образования побочных веществ. Основной побочный продукт окисления – фруктоза, её образование активно протекает ввиду интенсивной трансформации глюкозы при pH выше 9. Температурный эксперимент позволил установить, что оптимальной является температура 60 °С. Энергия активации процесса составила 833 кДж/моль.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

## Влияние редкоземельных металлов в молибдатах на селективность термокаталитической переработки пропана

Рядинский Н.М., Затыкина А.Д., Маркова Е.Б.  
 Российский университет дружбы народов, Москва  
 E-mail: [1032173872@rudn.university](mailto:1032173872@rudn.university)

Молибдаты различных металлов активно применяются в качестве катализаторов в процессах химического и нефтехимического производства для устранения экологических загрязнителей, т.е. продуктов сжигания органического топлива, главным образом углеводородов, оксида углерода и сажи. Внедренные в структуру РЗМ позволяют скоординировать атомы молибдена в тетраэдрической координации (Рис. 1). Металлы с ионным радиусом больше 0,9 Å создают каталитические центры, которые, в зависимости от энергетической и структурной конфигурации по-разному ориентируют молекулы реагентов, тем самым влияют на протекания процесса.

В данной работе рассматривается влияние редкоземельных металлов в молибдатах на селективность термокаталитической переработки пропана.

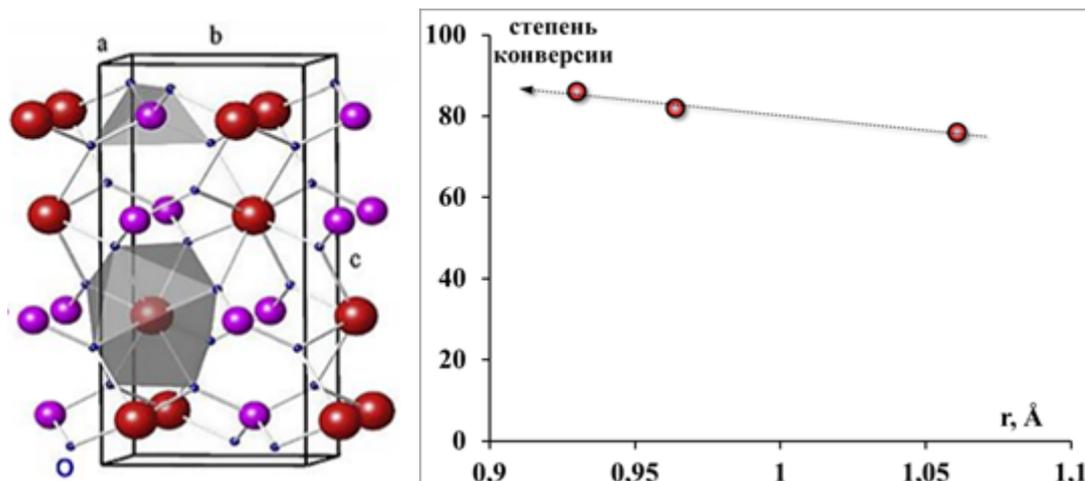


Рисунок 1. Схематическая структура и влияние степени конверсии пропана от ионного радиуса РЗМ в  $Me_2(MoO_4)_3$  ( $Me = La, Sm, Gd$ )

Катализаторы  $Me_2(MoO_4)_3$  ( $Me = La, Sm, Gd$ ) получали твердофазным синтезом с пошаговым поднятием температуры до 900 °С.  $Gd_2(MoO_4)_3$  продемонстрировал наилучшие каталитические характеристики для процесса крекинга пропана с конверсией пропана 56 % и селективностью по этилену 51 % при 750 °С. Изменение Gd на La, Sm приводит к уменьшению степени конверсии пропана, наблюдается изменение в селективности в сторону уменьшения выделения этилена. При этом увеличение ионного радиуса приводит к увеличению выхода пропилена до 48% для  $La_2(MoO_4)_3$ . Таким образом увеличение ионного радиуса приводит к подавлению процесса деструкции и преобладанию процесса дегидрирования пропана.

**Благодарности:** Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

## Селективное гидрирование непредельного спирта на нанесенных биметаллических Fe-Cu катализаторах

Серашова Е.А.<sup>1</sup>, Шестеркина А.А.<sup>2,3</sup>

1 - РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

2 - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

3 - Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия

E-mail: [evgenya.seraschova@yandex.ru](mailto:evgenya.seraschova@yandex.ru)

Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе является селективное гидрирование непредельных углеводородов. Замена традиционных дорогостоящих катализаторов гидрирования, содержащих в своем составе Pd, Pt, Rh, на более доступные и экологичные каталитические системы на базе неблагородных металлов является актуальной задачей современного катализа. В связи с чем особый интерес представляют катализаторы на основе наночастиц оксидов железа и меди в связи с природной доступностью, низкой стоимостью и не токсичностью данных металлов.

Целью нашего исследования является синтез нанесённых моно- и биметаллических оксидных Fe-Cu катализаторов, нанесённых на SiO<sub>2</sub> (S<sub>уд</sub> = 108 м<sup>2</sup>/г) и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>уд</sub> = 240 м<sup>2</sup>/г) методом пропитки по влагоёмкости носителей водными растворами нитратов железа и меди с последующей сушкой и прокаливанием образцов при 300 °С, также некоторые образцы были восстановлены в токе H<sub>2</sub> при 300 °С. Содержание Fe и Cu в образцах варьировалось от 0,5 до 5 масс.%. Полученные каталитические системы были охарактеризованы методами ТПВ-H<sub>2</sub>, ИК-СО и ПЭМ. Исследование каталитической активности синтезированных образцов проводили в реакции селективного гидрирования непредельного спирта – диметилэтинилкарбинола – до этиленового спирта при 150 °С и 1,3 Мпа H<sub>2</sub>.

Выводы. На основании данных ТПВ-H<sub>2</sub> исследования восстановление смешанных оксидных фаз Fe и Cu, нанесённых на носитель γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, протекает при более низких температурах с максимумом при 200 °С, тогда как образцы, нанесённые на SiO<sub>2</sub>, при данной температуре только начинают восстанавливаться. Такой характер восстановления оказывает влияние и на каталитическую активность Fe-Cu систем. В работе показано, что каталитическая активность биметаллических Fe-Cu катализаторов значительно превосходит активность монометаллических образцов-сравнения. Лучшие результаты по каталитической активности были получены на прокалённом 5%Cu-5%Fe/SiO<sub>2</sub> образце - за 1,5 часа проведения реакции была достигнута 98.5% конверсия ацетиленового спирта с селективностью образования диметилвинилкарбинола 86%.

### Благодарность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-60001.

## Каталитический синтез 1,4-пентандиола из $\gamma$ -валеролактона для создания биоразлагаемых полимеров

Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>, Bokade V.V.<sup>2</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India

E-mail: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)

Актуальным направлением является разработка и совершенствование технологий производства биополимеров, которые могут быть получены из диолов (гликолей), например, по реакции полиэстерификации. В связи с этим изучение возможности селективного синтеза 1,4-пентандиола (ПДО) из производных растительного сырья, например  $\gamma$ -валеролактона (ГВЛ), является перспективной задачей [1,2]. Целью данного исследования является разработка каталитического метода синтеза 1,4-пентандиола из ГВЛ для создания новых биоразлагаемых полимеров на его основе.

Гидрирование 10,1 % раствора ГВЛ в *n*-бутаноле проводили на Cu/SiO<sub>2</sub> (45,5мас.%) в диапазоне T=90-170 °С и давлений H<sub>2</sub> 0,7-1,3 МПа. Анализ продуктов осуществляли методом ГЖХ, идентификацию продуктов методом ГХ/МС (Хромато-масс-спектрометр Agilent 7890a).

Было изучено влияние условий реакции гидрирования на конверсию ГВЛ, селективность по ПДО, 2-метилтетрагидрофурану (МТГФ) и побочных продуктов реакции. Показано, что содержание ГВЛ заметно снижается с увеличением температуры, выход ПДО немного увеличивается, при этом выход МТГФ существенно возрастает начиная со 140 °С (Рис. 1а). Увеличение давления H<sub>2</sub> от 0,7 до 1,3 МПа (Рис. 1б) приводит к увеличению скорости гидрирования ГВЛ, а также росту содержания ПДО и МТГФ, что, по-видимому, указывает на близкий порядок по H<sub>2</sub>, или на одинаковую скорость-лимитирующую стадию образования. Наибольшая селективность по ПДО 67 % получена при 130 °С и P<sub>H<sub>2</sub></sub> 1,3 МПа [3].

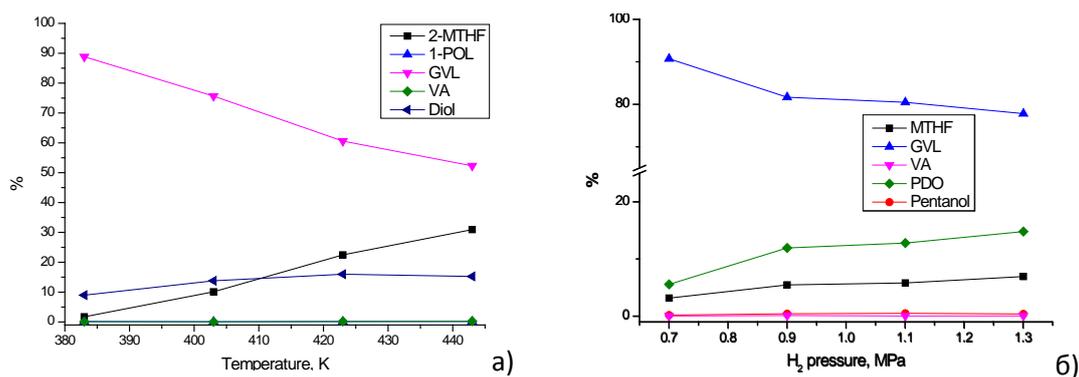


Рис. 1. Влияние (а) температуры (P<sub>H<sub>2</sub></sub> 1.3 МПа) и (б) давления водорода (130 °С) на содержание продуктов в гидрировании ГВЛ на Cu/SiO<sub>2</sub> (0,455 г) (продукты - МТГФ, 1-пентанол, ГВЛ, валериановая кислота, ПДО)

### Благодарности:

Работа поддержана грантом РФФИ 18-53-45013 ИНД<sub>а</sub>; грантом INT/RUS/RFBR/P-323.

### Литература:

- [1] Sun D., Saito T., Yamada Y., Chen X., Sato S.//Applied Catalysis A: General. 2017. V. 542. P. 289  
 [2] Wu J., Gao G., Li Y., Sun P., Wang J., Li F.// Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 245. P. 251  
 [3] Simakova I., Demidova Yu., Simonov M., Prikhodko S., Niphadkar P., Bokade V., Dhepe P., Murzin D.Yu.// Reactions. 2020. V.1. P.54

## Влияние сверхкритического растворителя на процесс каталитического десульфирования дибензотиофена

Степачёва А.А., Якубенко К.В., Монжаренко М.А., Маркова М.Е., Сульман М.Г.  
Тверской государственный технический университет, Тверь  
E-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

Каталитическая гидропереработка нефтяных фракций представляет собой устоявшуюся и широко используемую технологию очистки, обычно используемую для повышения качества фракций нефти. Процесс гидроочистки направлен на извлечение нежелательных гетероатомов, таких как сера, азот и кислород так же, как металлов и частичное восстановление ароматических соединений.

В настоящее время ведутся разработки, направленные на уменьшение себестоимости процессов гидроочистки нефти, заключающиеся в поиске новых катализаторов и условий проведения процесса. Одним из таких подходов является использование сверх и субкритических жидкостей в качестве растворителей для процессов гидродесульфирования. Наиболее часто в гидропереработке тяжелых нефтяных фракций используется вода, которая, в сверхкритическом состоянии является неполярной и отлично растворяет углеводороды. Использование сверхкритической воды в десульфировании обусловлено ее окислительной способностью, приводящей к удалению как атомов серы, так и других гетероатомов (азота, металлов, кислорода) [1]. Кроме того, вода в сверхкритическом состоянии служит в качестве донора водорода, что позволяет проводить процессы в инертной атмосфере [2]. Однако относительно высокая критическая точка для воды существенно снижает ее привлекательность в качестве растворителя.

В данном исследовании было проведено исследование влияния различных органических растворителей в сверхкритическом состоянии (н-гексан, пропанол-2, метанол) на процесс десульфирования дибензотиофена в присутствии катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, синтезированных методом гидротермального осаждения.

Наибольшая конверсия дибензотиофена (90 %) была получена при использовании сверхкритического метанола в качестве растворителя. Степень удаления серы в этом случае оказалась равной 100 %. В качестве продуктов десульфирования в реакционной среде в независимости от растворителя были обнаружены дифенил, бензол, толуол и 2-этилгексен-1. Изооктан (3-метилгептан) и циклические соединения (циклогексан, метилциклогексан) наблюдались в следовых количествах. При увеличении времени процесса наблюдалось закономерное увеличение насыщенных углеводородов.

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-08-00080).

### Литература:

- [1] Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S. J., Morimoto M., Akizuki M., Oshima Y., Fumoto E. // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Vol. 230. P. 91–101.
- [2] Yeletsky P.M., Reina T.R., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Gerasimov E. Yu., Zaikina O.O., Bermúdez J.M., Arcelus-Arrillaga P., Yakovlev V.A., Millan M. // Catalysis Today. 2019. Vol. 329. P. 197–205.

## Каталитическое деоксигенирование в сверхкритических условиях

Степачёва А.А.<sup>1</sup>, Дмитриева А.А.<sup>2</sup>, Щипанская Е.О.<sup>2</sup>, Рудь Д.В.<sup>1</sup>, Косивцов Ю.Ю.<sup>1</sup>,  
Матвеева В.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный технический университет, Тверь

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, Тверь

E-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

Каталитическая гидроконверсия кислородсодержащих компонентов биомассы (гидродеоксигенирование) считается наиболее оптимальным способом получения биотоплив второго поколения [1]. Обычно гидродеоксигенирование проводят в среде высококипящих углеводородов, используемых в качестве растворителя. Из-за высокой вязкости растворителя и низкой растворимости водорода процесс требует жестких условий (температура 300-400 °С, давление 1,0-2,0 МПа).

Последние тенденции в области деоксигенирования сосредоточены на использовании безводородных подходов. Для этих методов могут использоваться сверхкритические жидкости [2]. В настоящей работе мы описываем конверсию соединений биомассы (стеариновая кислота, гваякол) в безводородной атмосфере. В качестве сверхкритического растворителя использовались гексан и смесь гексан-пропанол-2. Процесс проводился в присутствии полимерных катализаторов, синтезированных гидротермальным осаждением переходных металлов на матрицу сверхсшитого полистирола (HPS, MN270).

Изучено влияние состава растворителя на деоксигенирование модельных соединений без катализатора. Результаты экспериментов показали, что присутствие 20 об. % пропанола-2 в растворителе приводит к наибольшей степени конверсии (>90 %) для всех изученных соединений. При содержании пропанола-2 менее 20 об. %, конверсия модельных соединений снижается из-за низкого содержания Н-донора. Увеличение концентрации пропанола-2 более 20 об. % не показало существенного увеличения ни степени конверсии, ни выхода продуктов. Анализ продуктов реакции показал предпочтительное образование фенольных соединений (фенола и пирокатехина) для деоксигенирования гваякола, в то время как в случае стеариновой кислоты наблюдалось образование углеводородов C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>.

Использование катализаторов, синтезированных методом гидротермального осаждения, приводит к значительному увеличению скорости конверсии модельных соединений. Наибольшая скорость конверсии всех компонентов наблюдалась при использовании Ni-содержащих катализаторов. Установлено, что 5%-Ni-HPS позволяет получать наибольший выход насыщенных и циклических углеводородов (главным образом гептадекана, циклогексана и метилциклогексана) при деоксигенировании стеариновой кислоты и гваякола соответственно.

### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-08-00318, 18-29-06004).

### Литература:

- [1] Cheng S., Wei L., Julson J., Rabnawaz M. // Energy Conversion Management. 2017. V. 150. P. 331–342.
- [2] Cui K., Yang L., Ma Z., Yan F., Wu K., Sang Y., Chen H., Li Y. // Applied Catalysis B. Environmental. 2017. V. 219. P. 592–602.

## Процесс низкотемпературного крекинга пропана на MOF с металлическим узлом в меди

Супина А.Д., Савченко А.С., Маркова Е.Б.  
 Российский университет дружбы народов, Москва  
 E-mail: [1032172845@rudn.university](mailto:1032172845@rudn.university)

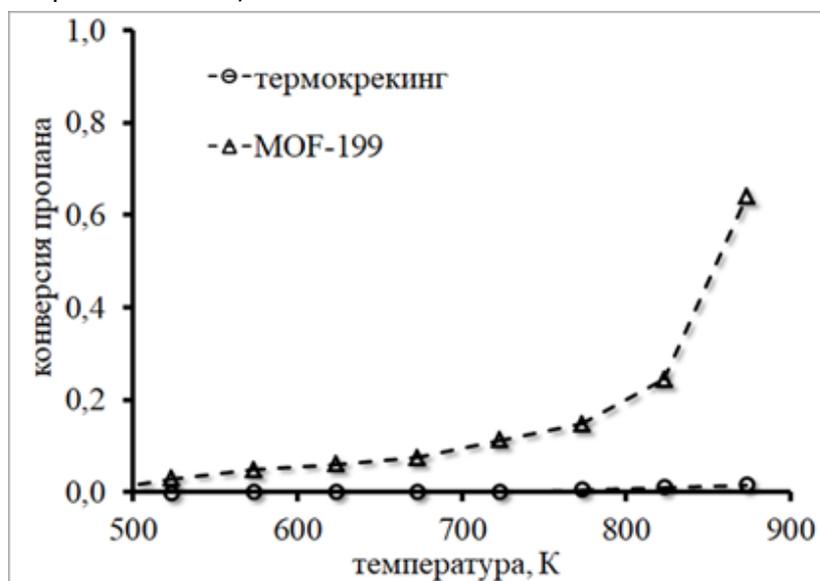
Перспективным методом модифицирования с целью улучшения тех или иных свойств как цеолитов, так и металл-органических конструкций, является введение катионов металла в каркас на стадии гидротермального синтеза. В результате этого получают системы, отличающиеся от исходных физико-химическими свойствами, что активно используют в различных отраслях промышленности.

Нами для получения MOF(Cu) использовался традиционный сольвотермальный метод. MOF(Cu) обладает особенностью менять цвет при взаимодействии с адсорбтивом. Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при 77 К и представлены в таблице.

Таблица 1. Адсорбционные показатели пористости структуры MOF(Cu)

$E_0$ , кДж/моль	$X_0$ , нм	$a_0$ , ммоль/г	$E$ , кДж/моль	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{me}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_{me}$ , см <sup>3</sup> /г
11.17	1.07	0.02	3.69	319	0.10	0.006

Полученный образец MOF(Cu) был испытан в каталитической реакции дегидрирования пропана (рис. 1).



Каталитический опыт показал, что при повышении температур, начиная от 500 К, наблюдается рост конверсии пропана на катализаторе MOF(Cu) до температуры 673 К, при которой MOF(Cu) разлагается до оксида меди (I) и медь. Таким образом, дальнейшее резкое увеличение конверсии до ~70 % при температуре 875 К достигается уже на катализаторе Cu<sub>2</sub>O+Cu.

**Благодарности:** Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ</b> .....	5
<b>Анаников В.П.</b> Прогресс в развитии универсальной теории катализа .....	6
<b>Бельская О.Б., Райская Е.А., Лихолобов В.А.</b> Пеноуглерод: методы синтеза и перспективы использования в качестве адсорбента и носителя катализаторов .....	7
<b>Водянкина О.В.</b> Селективное окисление молекул-платформ и продуктов их переработки на металлсодержащих катализаторах .....	8
<b>Громов Н.В., Медведева Т.Б., Тимофеева М.Н., Жижина Е.Г., Таран О.П., Пармон В.Н.</b> OxFA-процесс как способ вовлечения возобновляемого растительного и микробиального сырья в энергетику .....	9
<b>Иванов А.В.</b> Суперосновный катализ химии ацетилена и его синтетических аналогов: новые страницы .....	10
<b>Максимов А.Л.</b> Дисперсные системы в переработке тяжёлого углеродсодержащего сырья .....	11
<b>Павлов И.Н.</b> Современные достижения геномики, микробиологии и биотехнологии для развития биоэкономики замкнутого цикла .....	12
<b>Тарабанько Н.В., Тарабанько В.Е., Таран О.П.</b> О роли двойного электрического слоя в катализе твёрдыми электролитами .....	13
<b>Шишацкая Е.И.</b> Биоинженерия высокомолекулярных соединений микробиологического происхождения .....	14
<b>Яковлев В.А.</b> Каталитические подходы переработки растительной биомассы .....	15
<b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b> .....	16
<b>Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С.</b> Катализаторы изодепарафинизации дизельного топлива на основе цеолита ZSM-23 и неблагородных металлов .....	17
<b>Вигуль Д.О., Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В.</b> Преодоление диффузионных ограничений в процессе окисления льняной костры в ванилин .....	18

<b>Гисматулина Ю.А.</b> , Будаева В.В., Кортусов А.Н., Миронова Г.Ф., Шилов А.И. Сравнительный анализ химического состава мискантуса сортов Сорановский и КАМИС .....	19
<b>Журенок А.В.</b> , Марковская Д.В., Козлова Е.А. Применение графитоподобного нитрида углерода в качестве фотокатализатора для получения водорода из водно-щелочного раствора триэтаноламина .....	20
<b>Засыпалов Г.О.</b> , Недоливко В.В., Глотов А.П., Гуцин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А. Гидродеоксигенация модельных соединений бионефти на наноструктурированных Ru-катализаторах .....	21
<b>Зубков И.Н.</b> , Хлиян Г.Т., Лавренов С.А., Демченко С.С., Яковенко Р.Е. Синтез углеводородов C <sub>35+</sub> и высших спиртов из СО и Н <sub>2</sub> на Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> катализаторе в условиях среднего и высокого давления .....	22
<b>Иванова Е.Е., Дарибазарова И.А.</b> , Шешко Т.Ф., Крючкова Т.А., Маркова Е.Б., Чередниченко А.Г. Каталитическое гидрирование СО на системах из AFeO <sub>3</sub> (A = La, Nd, Gd, Ho, Yb, Lu) .....	23
Веприкова Е.В., <b>Ионин В.А.</b> , Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. Экстракционная обработка механически активированных образцов коры сосны .....	24
<b>Казаченко А.С.</b> , Мирошникова А.В., Тарабанько В.Е., Сычев В.В., Маляр Ю.Н., Скрипников А.М., Таран О.П., Барышников С.В. Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в среде этанола с Ru-содержащими катализаторами .....	25
<b>Корчагина А.А.</b> , Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Получение нитратов целлюлозы как пример глубокой переработки мискантуса .....	26
<b>Кузьменко Н.С.</b> , Астафьев А.В., Табакаев Р.Б. Применение катализаторов для снижения содержания смол в генерируемом при пиролизе биомассы газе .....	27
<b>Левданский А.В.</b> , Кондрасенко А.А. Изучение сульфатированного этаноллигнина листовенницы методом 2D ЯМР .....	28
<b>Лукоянов И.А.</b> , Громов Н. В., Медведева Т.Б., Тимофеева М.Н. Синтез эритрулозы из дигидроксиацетона и формальдегида в присутствии цеолитоподобных цинк-имидазольных каркасов .....	29
<b>Лутошкин М.А.</b> Изучение взаимодействия редкоземельных металлов с перфторированными дикетонами .....	30
<b>Маркова М.Е.</b> , Степачёва А.А., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Влияние условий гидротермального нанесения на структуру катализаторов переработки биомассы .....	31

<b>Мирошникова А.В.</b> , Барышников С.В., Казаченко А.С., Маляр Ю.Н., Яковлев В.А., Скрипников А.М., Фетисова О.Ю., Таран О.П., Кузнецов Б.Н. Гидрирование древесины и этанолигнина пихты водородом в среде сверхкритического этанола в присутствии Ni-содержащего катализатора NiCuMo/SiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Папета О.П.</b> , Зубков И.Н., Денисов О.Д., Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Яковенко Р.Е. Влияние щелочной обработки цеолита ZSM-5 на активность гибридных катализаторов в синтезе углеводородов из СО и Н <sub>2</sub> .....	33
<b>Подъячева О.Ю.</b> Углеродные нанотрубки, допированные азотом, в качестве эффективного носителя металлических катализаторов для получения водорода .....	34
<b>Потапенко К.О.</b> , Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. Фотокатализаторы на основе сульфидов кадмия и марганца для получения водорода из серосодержащих растворов .....	35
<b>Санду М.П.</b> , Ковтунов М.А., Курзина И.А. Исследование катализаторов Pd-Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> различного состава в реакции окисления глюкозы .....	36
<b>Ситникова А.Е.</b> , Шавыркина Н.А., Гладышева Е.К. Получение бактериальной наноцеллюлозы из низкостоимостных источников .....	37
<b>Соромотин В.Н.</b> , Зубков И.Н., Хлиян Г.Т., Шилов М.А., Денисов О.Д., Яковенко Р.Е. Дезактивация кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и Н <sub>2</sub> при высоком давлении .....	38
<b>Степачёва А.А.</b> , Семенова А.М., Монжаренко М.А., Гавриленко А.В., Сульман М.Г. Бифункциональные катализаторы крекинга антрацена в сверхкритическом растворителе .....	39
<b>Сурмина М.А.</b> , Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В. Влияние примеси спиртов С3 на процесс каталитической дегидратации этанола и качество этилена .....	40
<b>Сухоруков Д.А.</b> , Алексеева М.В., Заикина О.О., Булавченко О.А., Kikhtyanin O., Kubička D., Яковлев В.А. Исследование каталитической гидроконверсии индола с использованием катализаторов на основе нитридов Mo-Ni .....	41
<b>Сычев В.В.</b> , Еремина А.О., Зайцева Ю.Н., Таран О.П. Разработка катализаторов Zr-SBA-15 процессов межмолекулярного переноса водорода для получения гамма-валеролактона из левоулиновой кислоты .....	42
<b>Федорова В.Е.</b> , Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., Садыков В.А. Получение синтез-газа путем углекислотной конверсии метана на никель-содержащих оксидах церия-циркония .....	43
<b>Хайруллина З.Р.</b> , Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Гидроизомеризация n-гексадекана на цеолитсодержащих катализаторах «без связующего» .....	44

<b>Чичкань А.С.,</b> Чесноков В.В. Влияние муравьиной кислоты на каталитические превращения гудрона .....	45
<b>Шалыгин А.С.,</b> Казарян С.Г., Мартьянов О.Н. Особенности применения инфракрасной спектроскопии НПВО в режиме химической визуализации для <i>in situ</i> исследования сложных органических систем ....	46
<b>Яценко Д.А.,</b> Медведева Т.Б. Применение дифракционных методов для оценки степени кристалличности и структурной диагностики биополимеров .....	47
<b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</b> .....	48
<b>Абусуек Д.А.,</b> Никошвили Л.Ж. Синтез гамма-валеролактона реакцией гидрирования левулиновой кислоты с применением катализатора Ru/HZSM-5 .....	49
Хайруллина З.Р., <b>Аглиуллин М.Р.,</b> Кутепов Б.И. Гидроизомеризация цетана на Pt/SAPO-11 с различной морфологией .....	50
<b>Аллабергенова Р.К.,</b> Ожигина А.Р., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., Яфарова Л.В., Зверева И.А. Исследование влияния элементного состава сложных оксидов GdBO <sub>3</sub> (B = Mn, Fe, Co) на тип углеродных отложений, образующихся в процессе углекислотной конверсии метана .....	51
<b>Грабченко М.,</b> Дорофеева Н., Ларичев Ю., Лиотта Л., Водянкина О. Синтез и исследование никелевых катализаторов на основе упорядоченного SBA-15, модифицированного оксидами La, Ce и Mn .....	52
Бровко Р.В., <b>Григорьев М.Е.,</b> Манаенков О.В., Матвеева В.Г. Использование катализатора Ru/СПС для гидрирования ксилозы и лактозы в непрерывном режиме .....	53
<b>Костылева А.И.,</b> Ковтун С.О., Маркова Е.Б. Особенности разделения дихлорфенолов на каркасных структурах типа HKUST-1 .....	54
<b>Ковтунов М.А.,</b> Санду М.П., Курзина И.А. Влияние параметров реакции на выход и селективность глюконовой кислоты в реакции окисления глюкозы в присутствии Pd <sub>3</sub> Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
<b>Рядинский Н.М.,</b> Затыкина А.Д., Маркова Е.Б. Влияние редкоземельных металлов в молибдатах на селективность термокаталитической переработки пропана .....	56
<b>Серашова Е.А.,</b> Шестеркина А.А. Селективное гидрирование непредельного спирта на нанесенных биметаллических Fe-Cu катализаторах .....	57

Симакова И.Л., **Демидова Ю.С.**, Bokade V.V.  
Каталитический синтез 1,4-пентандиола из  $\gamma$ -валеролактона для создания биоразлагаемых полимеров ..... 58

**Степачёва А.А.**, Якубенко К.В., Монжаренко М.А., Маркова М.Е., Сульман М.Г.  
Влияние сверхкритического растворителя на процесс каталитического десульфирования дибензотиофена ..... 59

**Степачёва А.А.**, Дмитриева А.А., Щипанская Е.О., Рудь Д.В., Косивцов Ю.Ю., Матвеева В.Г.  
Каталитическое деоксигенирование в сверхкритических условиях ..... 60

**Супина А.Д.**, Савченко А.С., Маркова Е.Б.  
Процесс низкотемпературного крекинга пропана на MOF с металлическим узлом в меди ..... 61

**СОДЕРЖАНИЕ** ..... 62

Научное издание

**IV 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	Спиридонов А.А.
Обложка	Богущ 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](mailto:bic@catalysis.ru) Тел. (383) 330-67-71

**Электронная версия:**

Издательский отдел Института катализа СО РАН  
E-mail: [pub@catalysis.ru](mailto:pub@catalysis.ru) Тел. (383) 326-97-15  
Объём: 4,5 МБайт. Подписано к размещению: 06.11.2020.  
Адрес размещения:

<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2020/cat-proc-biomass-2020.pdf>

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

ISBN 978-5-906376-30-5



## ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

