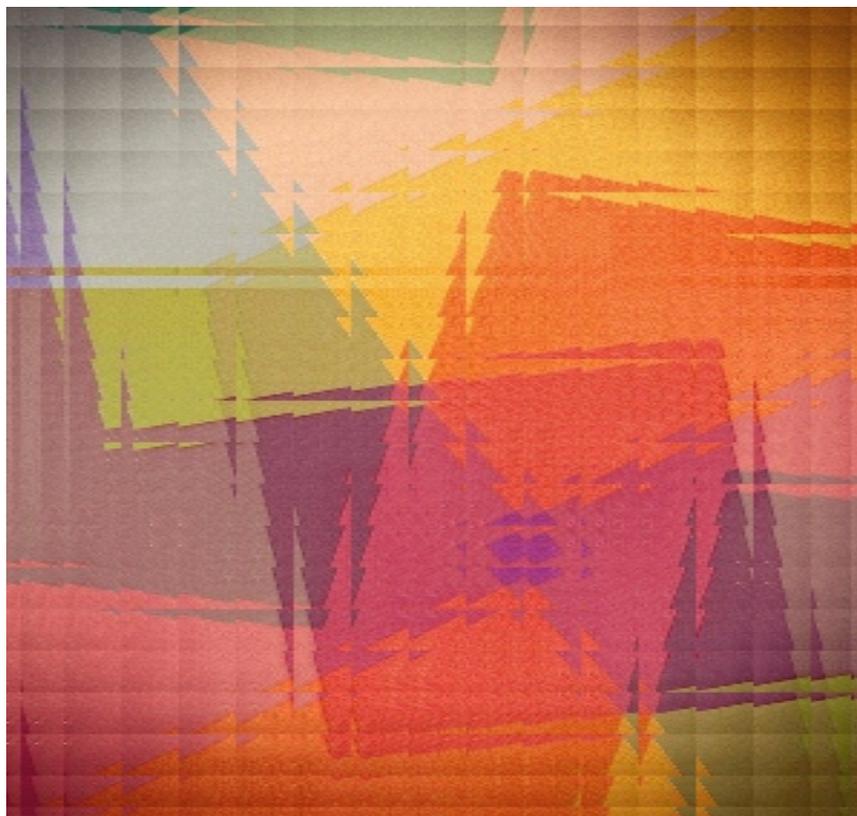


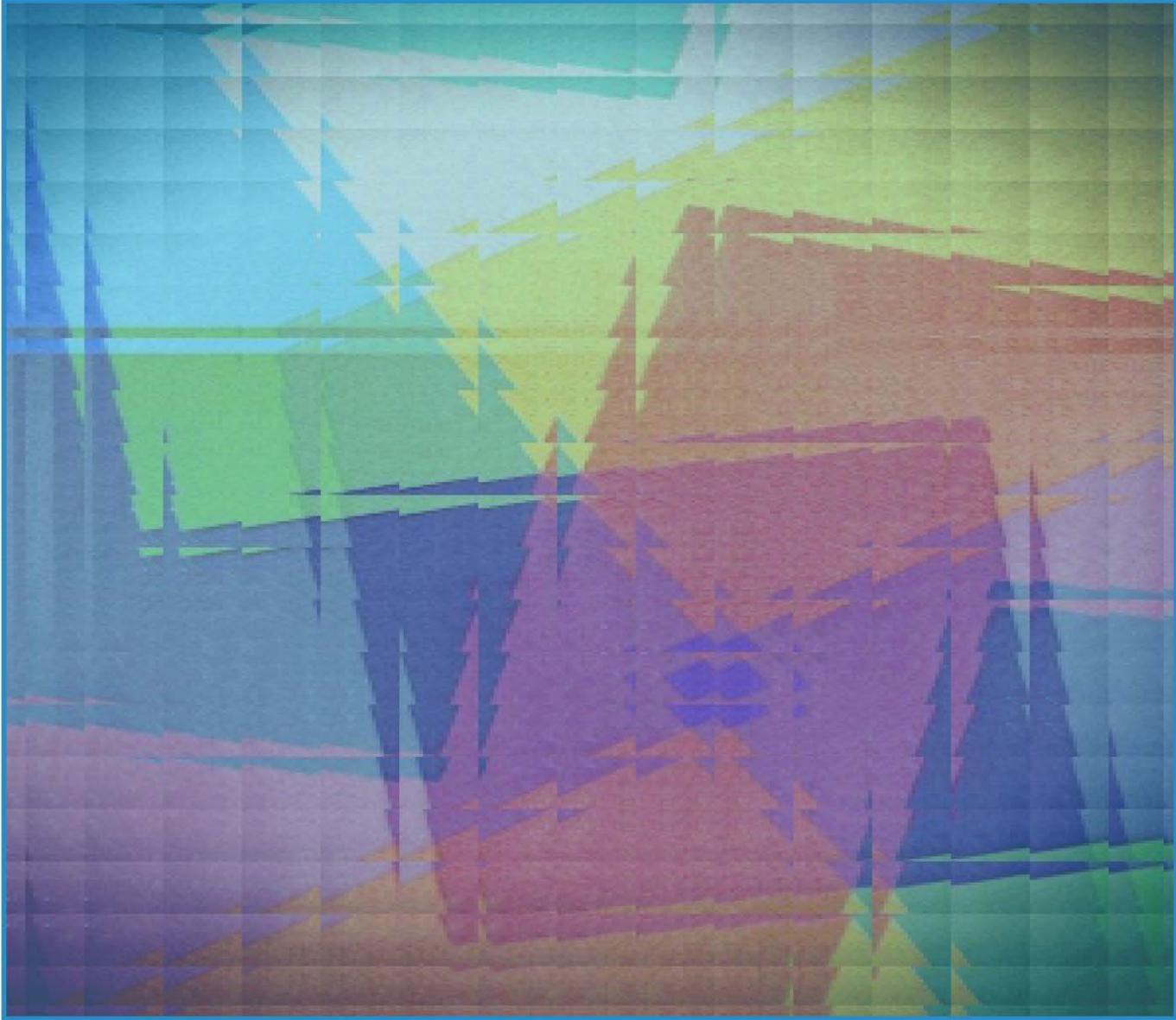


Boreskov Institute of Catalysis

2013–2014

IMPORTANT RESULTS





PROJECTS

| | |
|--|----|
| Size effect in the reaction of ethylene epoxidation over model Ag/HOPG catalysts | 4 |
| Studies of the oxygen states and reactivity over disperse platinum and Ib group metal particles prepared by plasma methods | 6 |
| Structure and properties of tungsten peroxopolyoxo complexes as promising catalysts for organics oxidation | 8 |
| Effect of channel geometry on the partial methane oxidation in the microchannel reactor | 10 |
| A compact highly efficient multichannel reactor with a fixed catalyst bed to produce hydrogen via methanol steam reforming | 12 |
| Vortex emulsifier for interphase processes | 12 |
| Ethylene polymerization over new generation postmetallocene catalysts to produce UHMWPE with improved morphology | 14 |
| Mechanism of alkene epoxidation with hydrogen peroxide over Ti(IV) | 16 |
| Kinetic model of formaldehyde oxidation and a technology for synthesis of formic acid | 18 |
| Oxo complexes of iron (V) as active species of the selective oxidation of hydrocarbons | 20 |
| Mechanisms of reduction of copper cations from the mixed Cu-Zn and Cu-Cr oxide structures | 22 |
| Kinetics of the formation of an amorphous phase and boehmite during mw (microwave) treatment of gibbsite | 24 |
| Heterogeneous catalysts mil-101 for liquid-phase processes | 26 |
| New modifications of supported Ti-Mg catalysts with controlled composition and optimal morphology | 28 |
| Synthesis of nanostructured VMgO and CoMgO coats for catalytic membranes | 30 |
| Development of catalytic membrane systems for gas-phase aromatic nitration | 32 |
| The mechanism of N-CNF growth on the Ni-Cu catalyst | 34 |
| Biocatalysts based on enzymatic active substances immobilized inside nanocarbon-in-silica composites | 36 |
| Pilot-scale technology for preparation of carbon nanofibers and multilayer carbon nanotubes | 38 |
| Design of a cermet support $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ and a dehydrogenation catalyst $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ based thereon | 40 |
| Synthesis of particles with the 'core-shell' morphology | 42 |
| Development of new catalysts for oxidative desulfurization of hydrocarbon fuel | 44 |
| Synthesis of supported amine borane and studies of its thermal decomposition | 46 |
| Studies of the production of lipids by microalgae | 48 |
| Catalytic combustion of solid carbon-containing fuel | 50 |
| Preparation of hydrocarbon mixtures by catalytic deoxygenation of liquid products of biomass pyrolysis | 52 |

ПЕРЕЧЕНЬ ПРОЕКТОВ

| | |
|--|----|
| Размерный эффект в реакции эпексидирования этилена на модельном Ag/HOPG катализаторе | 4 |
| Исследование состояний кислорода и его реакционной способности на высокодисперсных частицах металлов платиновой и Ib подгрупп, полученных с применением плазменных методов | 6 |
| Структура и свойства пероксополеоксо комплексов в реакциях каталитического окисления органических соединений | 8 |
| Влияние геометрии каналов микрореактора на процесс парциального окисления метана | 10 |
| Компактный высокоэффективный многоканальный реактор с фиксированным каталитическим слоем для получения водорода в реакции паровой конверсии метанола | 12 |
| Вихревой эмульгатор для проведения межфазных процессов | 14 |
| Полимеризация этилена с получением СВМПЭ с улучшенной морфологией на постметаллоценовых системах нового поколения | 16 |
| Механизм реакции эпексидирования алкенов пероксидом водорода на Ti(IV) | 18 |
| Кинетическая модель окисления формальдегида и технология синтеза муравьиной кислоты | 20 |
| Оксо-комплексы железа(V) – активные частицы селективного окисления углеводородов | 22 |
| Механизм восстановления катионов меди в составе совместного Cu-Zn и Cu-Cr оксидных структур | 24 |
| Кинетика образования аморфной фазы и бемита при СВЧ-обработке гиббсита | 26 |
| Гетерогенные катализаторы MIL-101 для жидкофазных процессов | 28 |
| Новые модификации нанесенных Ti-Mg катализаторов контролируемого состава и оптимальной морфологии | 30 |
| Синтез наноструктурированных VMgO и CoMgO покрытий для каталитических мембран | 32 |
| Разработка мембранно-каталитических систем для газофазного синтеза ароматических нитросоединений | 34 |
| Исследование механизма роста N-УНВ на Ni-Cu катализаторе | 36 |
| Биокатализаторы на основе ферментативно-активных субстанций, иммобилизованных в композитные наноклерод-силикатные матрицы | 38 |
| Технологии производства углеродных нановолокон и многослойных углеродных трубок на пилотных установках | 40 |
| Дизайн керамометаллического носителя Al ₂ O ₃ /CoAlO/CoAl и катализатора дегидрирования FeO _x /Al ₂ O ₃ /CoAlO/CoAl на его основе | 42 |
| Синтез частиц с морфологией «ядро-оболочка» | 44 |
| Разработка новых катализаторов процесса окислительной десульфуризации (ОДС) углеводородных топлив | 46 |
| Синтез нанесенного амминборана и изучение его термического разложения | 48 |
| Исследование продукции липидов микроводорослями | 50 |
| Каталитическое сжигание твердых углеродсодержащих топлив | 52 |
| Получение углеводородных смесей путем каталитической деоксигенации жидких продуктов пиролиза биомассы | |

4 SIZE EFFECT IN THE REACTION OF ETHYLENE EPOXIDATION OVER MODEL Ag/HOPG CATALYSTS

Размерный эффект в реакции эпексидирования этилена на модельном Ag/HOPG катализаторе

I.P. Prosvirin, A.M. Sorokin, V.I. Bukhtiyarov

A procedure for preparation of sintering-resistant (up to 250–300 °C) bimetal Ag-Cu and Au-Pd/HOPG (HOPG - highly oriented pyrolytic graphite) catalysts with various average particle size (4-10 nm) was developed.

Catalysts Ag/HOPG with different particle sizes were tested for the first time using in situ XPS technique in the reaction of ethylene epoxidation. In the reaction mixture C_2H_4/O_2 ($P = 0.5$ mbar, $T = 150-210$ °C) over silver particles ca. 8 nm in size, oxygen in its electrophilic form is predominantly formed, which contributes, along with the oxygen dissolved in the surface silver layers, to signal O1s at $E_b=530.6$ eV.

The nucleophilic oxygen also is formed over ca. 40 nm particles to give rise to signal O1s at $E_b= 529.2$ eV. The nature of the size effect on ethylene epoxidation over supported silver catalysts is understood: The presence of both oxygen species (nucleophilic and electrophilic) makes the catalyst bearing coarse silver particles (40 nm) active to the formation of ethyleneoxide.

Отработана методика приготовления образцов биметаллических катализаторов Ag-Cu и Au-Pd/ВОПГ с различными средними размерами частиц (4-10 нм) устойчивых к спеканию до температур 250-300 °C.

Впервые методом in situ РФЭС выполнено тестирование катализаторов Ag/ВОПГ в реакции эпексидирования этилена в зависимости от размера частиц Ag. На частицах серебра размером около 8 нм в реакционной смеси C_2H_4/O_2 ($P = 0.5$ мбар, $T = 150-210$ °C) образуется преимущественно кислород в электрофильной форме, который вместе с кислородом, растворенным в приповерхностных слоях серебра, дает вклад в сигнал O1s с энергией связи 530.6 эВ. На частицах со средним размером 40 нм образуется также нуклеофильная форма кислорода, о чем свидетельствует появление сигнала O1s с энергией связи 529.2 эВ. Именно присутствие обеих форм адсорбированного кислорода (нуклеофильного и электрофильного) делает образец с крупными частицами серебра (40 нм) активным в образовании этиленоксида.

6 STUDIES OF THE OXYGEN STATES AND REACTIVITY OVER DISPERSE PLATINUM AND Ib GROUP METAL PARTICLES PREPARED BY PLASMA METHODS

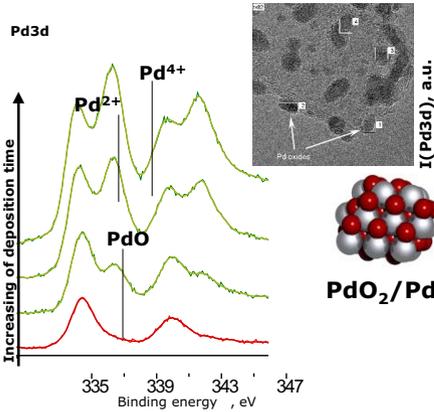
Исследование состояний кислорода и его реакционной способности на высокодисперсных частицах металлов платиновой и Ib подгрупп, полученных с применением плазменных методов

A.I. Boronin, A.I. Stadnichenko, L.S. Kibis

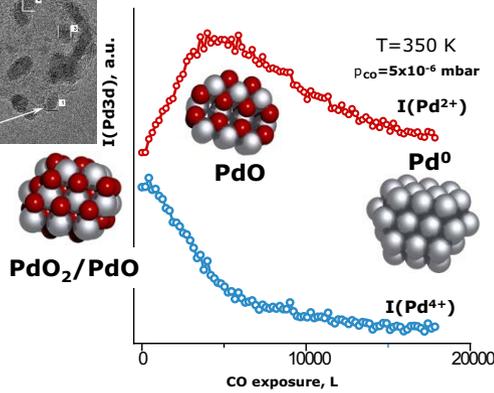
Model and real catalytic systems were studied to acquire detailed information on properties of various oxygen species stabilized on disperse particles of platinum and Ib group metals. The prepared oxygen species were characterized with regard to dependencies of their electron properties, thermal stability, reactivity and catalytic activity in a reaction of low-temperature CO oxidation on their particle size, structure and oxidation degree. It was concluded that regeneration of the active oxidized states of Au and Pd requires the particle treatment with a CO+O₂ mixture or consideration of the role of support that comprise the mobile oxygen involved in the redox cycle. Fine particles of oxidized gold were shown mainly to be two-dimensional oxide AuO-2D. Three-dimensional oxide structures, AuO-3D, were only formed when the particles grew in size. The reactivity toward CO oxidation is higher in case of the two-dimensional gold oxide.

С использованием модельных и реальных каталитических систем, была получена детальная информация о свойствах различных кислородных форм, стабилизирующихся на высокодисперсных частицах металлов платиновой и Ib подгрупп. Для полученных кислородных форм была изучена зависимость их электронных свойств, термической стабильности, реакционной способности и каталитической активности в реакции низкотемпературного окисления CO от размера частиц, их структуры и степени окисленности. Сделан вывод, что для регенерации активных окисленных состояний золота и палладия необходимо проводить обработки частиц реакционной смесью CO+O₂ или учитывать роль носителей, содержащих подвижный кислород, участвующий в окислительно-восстановительном цикле. Показано, что мелкие окисленные частицы золота (<2 нм) представлены в основном двумерным оксидом AuO-2D. Трехмерные структуры оксида AuO-3D формируются только при увеличении размера частиц. Реакционная способность двумерного оксида золота в реакции окисления CO является наиболее высокой.

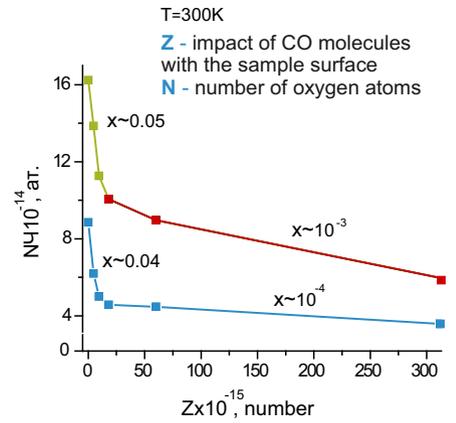
Oxidized palladium nanoparticles



Interaction of oxidized particles with CO

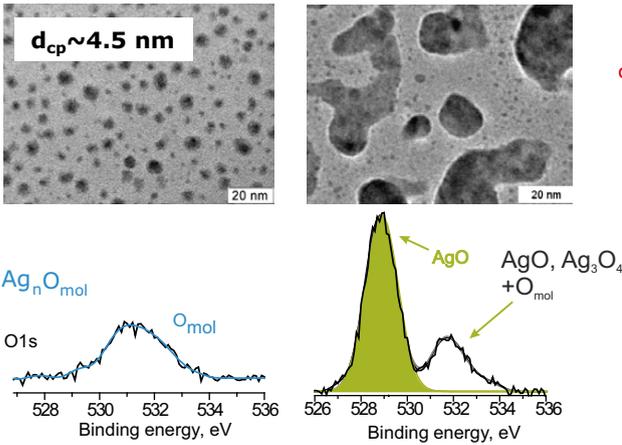


Interaction of oxidized particles with CO

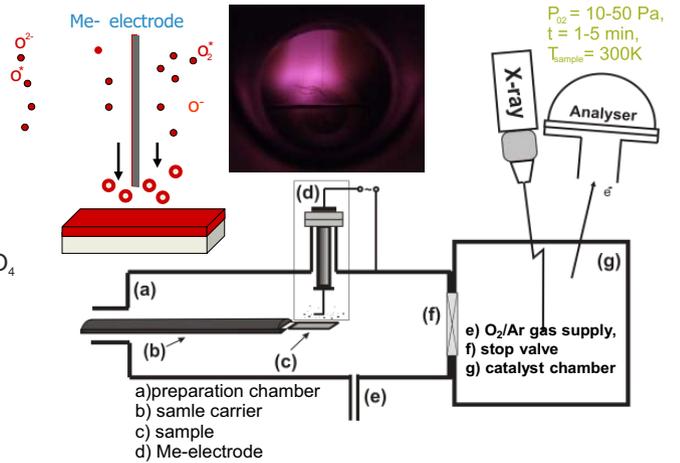


PdO₂ structures with high reactivity to CO oxidation are stabilized over defective PdO nanoparticles (d_{av} ~3 nm)

Oxidized silver nanoparticles



Plasma - arc synthesis in gas phase



8 STRUCTURE AND PROPERTIES OF TUNGSTEN PEROXOPOLYOXO COMPLEXES AS PROMISING CATALYSTS FOR ORGANICS OXIDATION

Структура и свойства пероксополиоксо комплексов в реакциях каталитического окисления органических соединений

Z.P. Pai, D.I. Kochubey

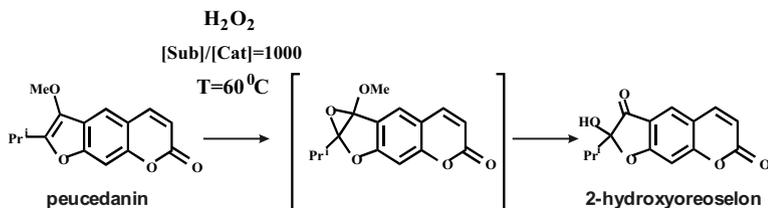
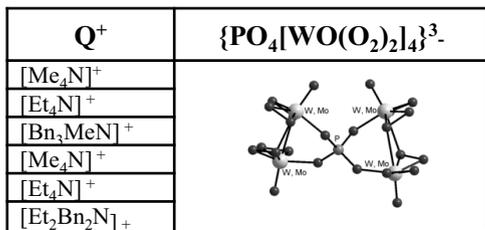
EXAFS, IR and Raman spectroscopic techniques were used for determining species and structural parameters of basic tungsten peroxopolyoxo complexes that are formed by interaction of aqueous solutions of P-W heteropolyacid and hydrogen peroxide. It was shown that the interaction leads to a lower nuclearity of the complexes formed against that of the precursor ($H_3PW_{12}O_{40}$), tetranuclear peroxopolyoxocomplexes of tungsten, $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$.

The substitution for the organic cation results in a change in the structure of anion $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. In the series $[Bu^nN]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, $[Et_2Bn_2N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, $[Me(n-C_8H_{17})_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, the most pronounced changes are observed with the latter complex. The relevant IR data indicate that the structural changes are caused by weakening of the W=O bond that is accompanied by strengthening of the antibiotic bonds W-O and strengthening of the bonds between tungsten atoms and cations.

The synthesized catalytic complexes $[Bu^nN]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ and $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ were tested for oxidation of cyclic alkenes, alcohols and peucedanin with hydrogen peroxide. The feasibility of the catalytic transformation of the said coumarin was demonstrated to produce 2-hydroxyoreoselon (medical biologically active compounds). It was established that the complex containing the cetylpyridinium cation, $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, is most active to this reaction.

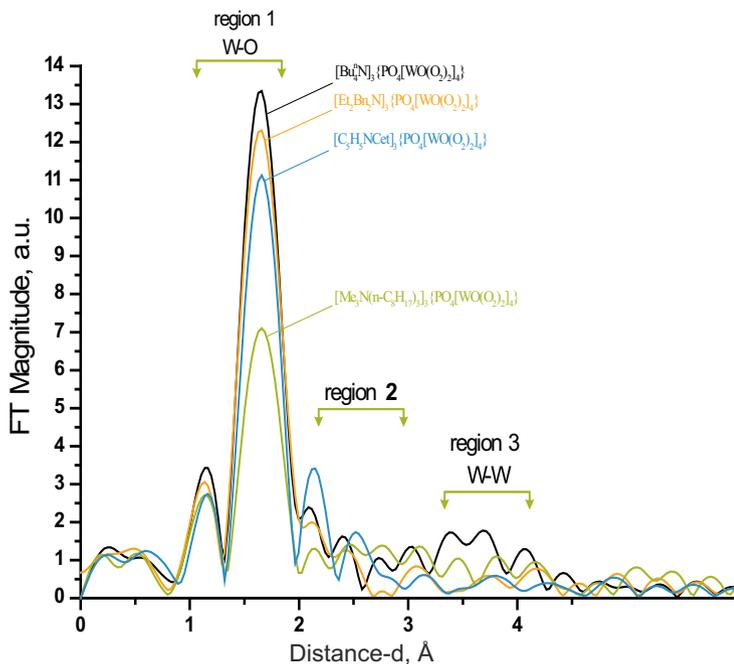
С помощью EXAFS-, ИК-, КР - методов установлены формы существования и структурные характеристики основных пероксополиоксокомплексов вольфрама, образующихся при взаимодействии водных растворов фосфорновольфрамовой гетерополиоксо кислоты и пероксида водорода. Показано, что результатом их взаимодействия является уменьшение ядерности образующихся комплексов относительно предшественника – $H_3PW_{12}O_{40}$. При этом преимущественно образуются четырехъядерные пероксополиоксокомплексы вольфрама $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$.

При замене органического катиона происходит изменение структуры аниона $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. Наибольшие структурные изменения в ряду: $[Bu^nN]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, $[Et_2Bn_2N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, $[Me(n-C_8H_{17})_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ наблюдаются у последнего комплекса. Согласно данным ИК такие изменения структуры связаны с уменьшением прочности связи W=O, сопровождающейся увеличением прочности связей W-O антибатных связи W=O и сопровождающихся увеличением прочности связей атомов вольфрама с катионами. Синтезированные каталитические комплексы $[Bu^nN]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ были протестированы в реакции окисления циклических алкенов, спиртов и пеucedанина пероксидом водорода. Показана возможность каталитической окислительной трансформации указанного кумарина с получением 2-гидроксиореозелона - биологически активного соединения медицинской направленности. Установлено, что наибольшую активность в данной каталитической реакции имеет комплекс, содержащий катион цетилпиридиния $[C_5H_5NCet]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$.



EXAFS, IR and Raman spectroscopic studies showed that, most probably, the complex possesses a quaternary structure Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, and this structure does not change upon dissolving of complex in the solvents

Oxidation of peucedanin, with hydrogen peroxide proceeds in one stage to produce 2-hydroxyoreoselon (C=100 %, S=95 %), a potentially interesting compound for medical purposes



RAD curves for tungsten surrounding in complexes with various cations

The cation nature in the series [Bu₄N]⁺-, [C₅H₅NCet]⁺-, [Et₂Bn₂N]⁺-, [Me(n-C₈H₁₇)₃N]⁺ – effects the structural features of tungstate peroxocomplex

Bond strength W=O decreases;
 Bond strength W-O increases;
 Bond strength W-Q increases

10 EFFECT OF CHANNEL GEOMETRY ON THE PARTIAL METHANE OXIDATION IN THE MICROCHANNEL REACTOR

Влияние геометрии каналов микрореактора на процесс парциального окисления метана

L.L. Makarshin, D.V. Andreev, A.G. Gribovskiy

The experimental results evidence that as an inlet reaction mixture moves to a microreactor inlet, where the channels of the MC plate are united into one channel, the methane conversion increases and the carbon monoxide concentration decreases at the reactor outlet, compared to the situation when the channels on the plate are not united at the inlet. This effect is associated with improved distribution of the reaction mixture in the channels at the microreactor inlet. The hydrogen productivity of the microreactor $52 \times 18 \times 14 \text{ mm}^3$ in size with 10 MC plates was 13.5 l/h and did not practically depend on the geometry of the channels at the inlet.

Экспериментальные результаты показывают, что при введении реакционной смеси в микрореактор, где каналы пластин объединены в один канал, конверсия метана увеличивается, а концентрация монооксида углерода уменьшается на выходе из реактора, по сравнению с ситуацией, когда каналы на пластине не объединены на входе. Этот эффект связан с улучшенным распределением реакционной смеси в каналах на входе в микрореактор. Производительность водорода в микрореакторе $52 \times 18 \times 14 \text{ мм}^3$ с десятью микропластинами составила 13,5 л/ч и практически не зависит от геометрии каналов на входе.

A COMPACT HIGHLY EFFICIENT MULTICHANNEL REACTOR WITH A FIXED CATALYST BED TO PRODUCE HYDROGEN VIA METHANOL STEAM REFORMING

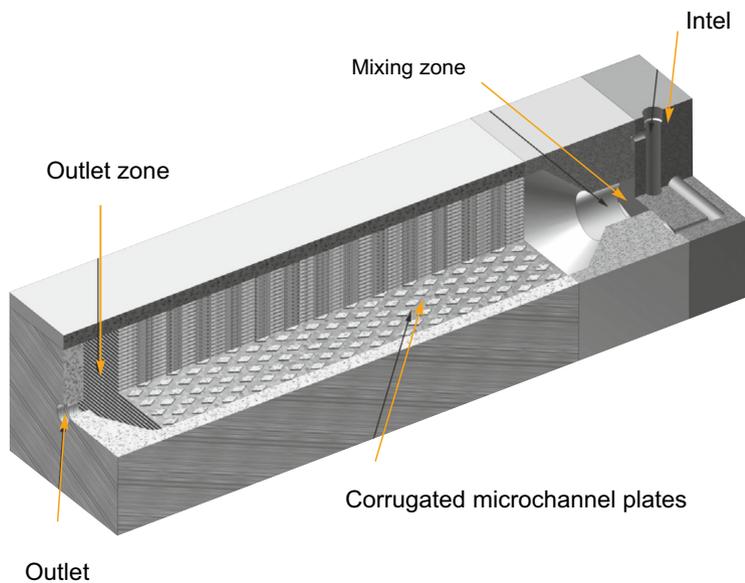
Компактный высокоэффективный многоканальный реактор с фиксированным каталитическим слоем для получения водорода в реакции паровой конверсии метанола

A new design of the multichannel reactor with a catalytic metal unit (52 mm diameter and 10 mm thick) containing 139 short channels (10 mm in length and 2 mm diameter) for the steam methanol reforming is presented. Compared to the conventional fixed-bed catalytic reactors, the reactor features low hydrodynamic resistance and a low temperature gradient. The reactor is equipped with an integrated evaporation chamber and a special reagent feeding system to provide uniform flow distribution in all channels.

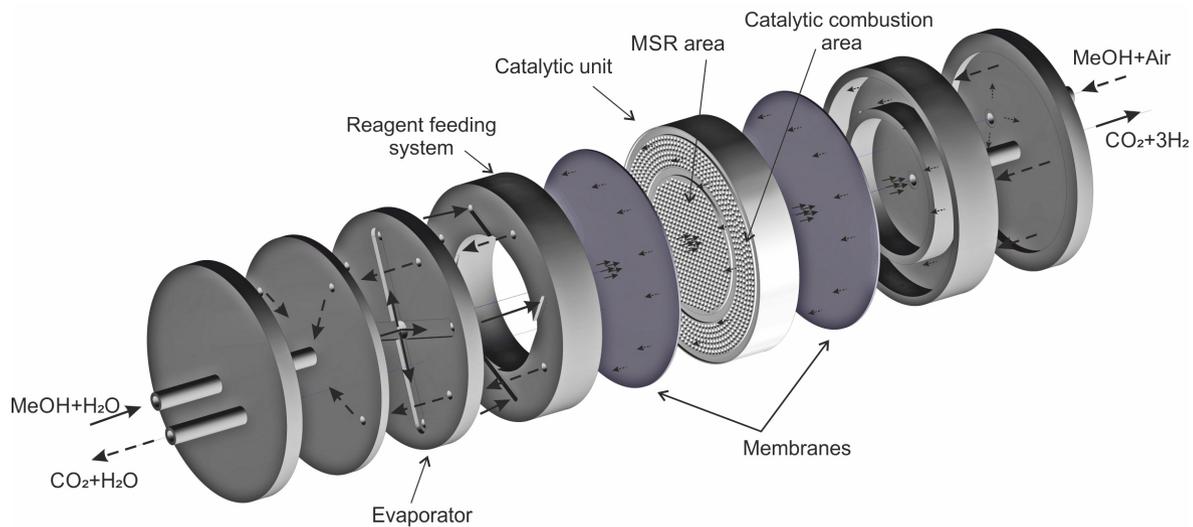
Testing of the multichannel reactor during the methanol steam reforming showed that the maximum hydrogen production was 110.5 l/h at 270 °C, the methanol conversion was 76.7 %, and the concentration of carbon monoxide in the output mixture was 0.56 mol%.

Разработан новый дизайн многоканального реактора с фиксированным катализатором (диаметром 52 мм и 10 мм толщиной), содержащий 139 коротких каналов (длина 10 мм, диаметр 2 мм) для паровой конверсии метанола. По сравнению с обычными каталитическими реакторами с неподвижным слоем, реактор имеет низкое гидравлическое сопротивление и низкий градиент температур. Реактор снабжен встроенной испарительной камерой и специальной системой подачи реагента для обеспечения равномерного распределения потока по всем каналам.

Тестирование многоканального реактора в паровой конверсии метанола показало, что максимальная производительность по водороду составляет 110,5 л/ч при температуре реакции 270 °C, конверсия метанола 76,7 %, а концентрация монооксида углерода в выходной смеси 0,56 мол.%.



Configuration of the microchannel reactor 52x18x14 mm in size, contained 10 MC plates. Arrows show the direction of the flow for the cases under discussion.



12 VORTEX EMULSIFIER FOR INTERPHASE PROCESSES

Вихревой эмульгатор для проведения межфазных процессов

A.O. Kuzmin

A vortex emulsifier (VE) is developed to provide intimate contact between two liquid phases for facilitating both interphase chemical reactions and extraction processes.

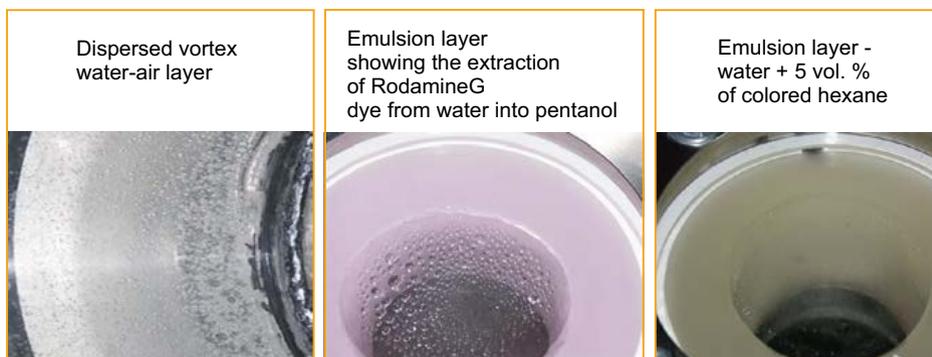
The operation of VE is based on swirling and breaking up a liquid by the tangential motion of another one in a field of centrifugal forces inside a special vortex chamber producing a highly dispersed liquid-liquid mixture. Addition of gaseous reagents into a vortex stream is also possible. Experimental evidences are obtained that the turbulence and shear stresses in the vortex can result in a very large renovating interfacial area for chemical reactions and mass transfer accompanied by a quite low pressure drop.

Theoretical models are suggested describing the hydrodynamic peculiarities of vortex flow and the mass transfer parameters in VE.

Also, the VE provides sufficient yet not excessive mixing facilitating the required subsequent phase separation.

Разработан вихревой эмульгатор, предназначенный для проведения межфазных каталитических процессов или процессов жидкостной экстракции. Контакт жидкостей в эмульгаторе осуществляется в вихревом слое, создаваемом путем закрутки жидкостей через направляющий аппарат, с возможным добавлением в поток газовой фазы. Получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о высокой эффективности смешения жидкостей и высоких скоростях массообмена между ними. Проведены начальные экспериментальные исследования гидродинамики потока в разработанной вихревой камере.

Предложена теоретическая модель для описания основных гидродинамических параметров вихревой камеры эмульгатора. На основе эмульгатора разработан вихревой экстрактор для процесса MEROX®.



VE has attractive characteristics. Almost 100% of the theoretical extraction may be achieved for a few second contact time

The VE is more than 10 times smaller than a sieve-tray column at similar throughput.

Single VE can be scaled up to throughput 10 000 barrels per day

POSSIBLE APPLICATIONS OF VE

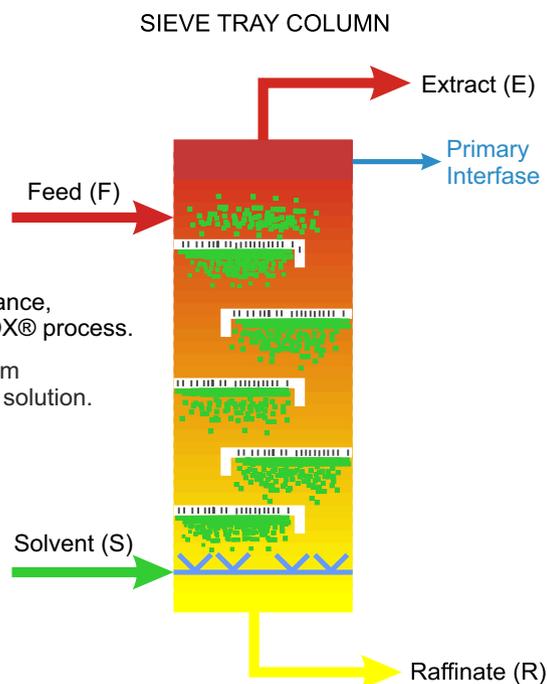
The proposed VE represents a suitable design to reduce the size and operational cost of conventional liquid-liquid extractors. For instance, VE can be used in place of a sieve-tray column utilized in the MEROX® process.

Merox® process is used for purification of liquefied hydrocarbons from mercaptans and H_2S by their initial extraction into water-based alkali solution.

Drawing represents the typical sieve-tray column design having the following parameters for Merox® unit:

15 stages with downcomers at throughput capability up to 5000 barrels of LPG per day;
height – 35 m;
diameter – 2.5 m

Estimated VE dimensions are 2.5 m of height and diameter – 1.5 m



14

ETHYLENE POLYMERIZATION OVER NEW GENERATION POSTMETALLOCENE CATALYSTS TO PRODUCE UHMWPE WITH IMPROVED MORPHOLOGY

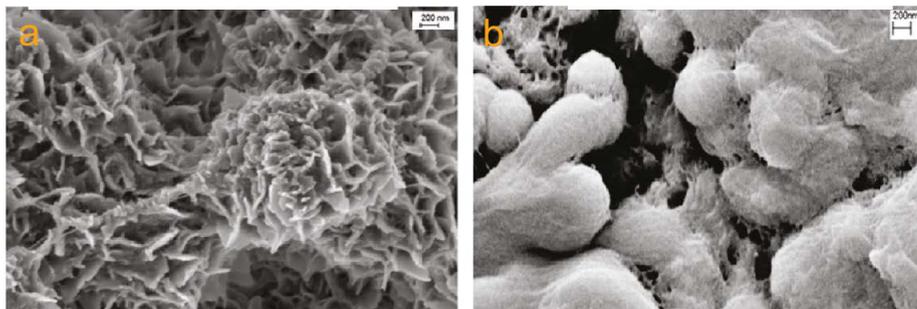
Полимеризация этилена с получением СВМПЭ с улучшенной морфологией на постметаллоценовых системах нового поколения

N.I. Ivancheva, S.N. Chvalun, S.S. Ivanchev, O.N. Ozerin, N.Ph. Bakeev, M.G. Ereemeeva, J.V. Oleinik, G.O. Tolstikov

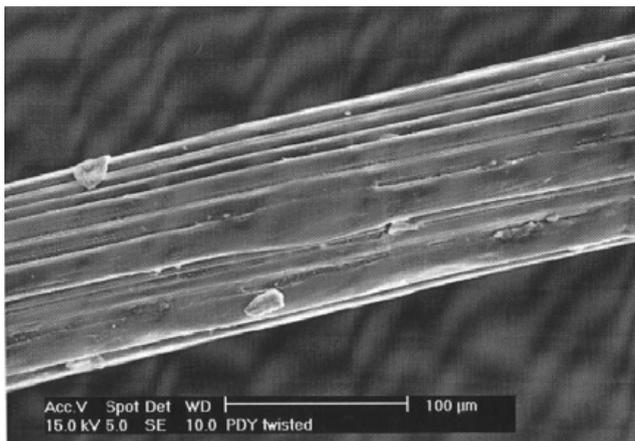
The developed technology is used for preparation of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) with an improved morphology over catalysts based on functionalized phenoxyimine titanium halides.

The prepared UHMWPE is applicable for manufacturing of ultramodular ultrastrong fibers. The technology is covered by a Russian Patent.

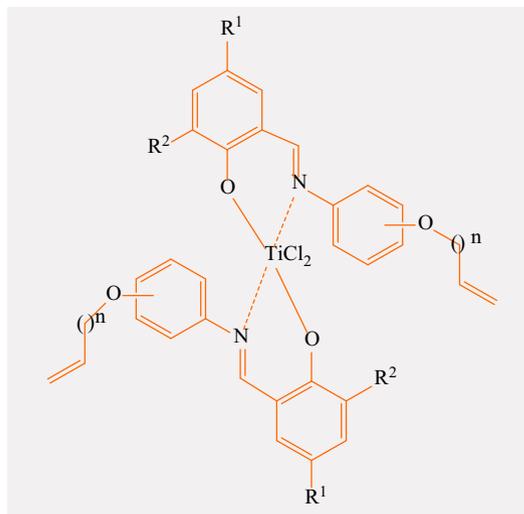
Разработана технология получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с улучшенной морфологией при использовании катализаторов на основе функционализированных феноксииминных титангаллоидов, позволяющей реализовать переработку СВМПЭ в сверхмодульные сверхпрочные волокна. Технология защищена патентом России.



Morphology of nascent UHMWPE powders synthesized over new generation postmetallocene catalysts (a) and over supported Ziegler-Natta catalysts (b)



Monofilament obtained by melting of UHMWPE, synthesized by method of gel-extraction



R^1 = alkyl, arylalkyl
 R^2 = H, methyl, tert butyl, OMe
 n = 1-3

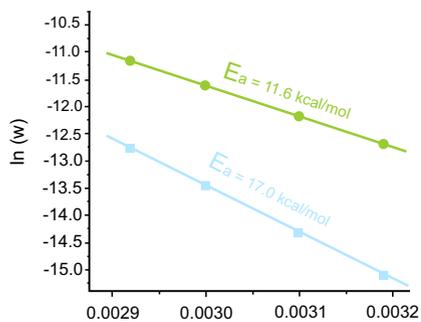
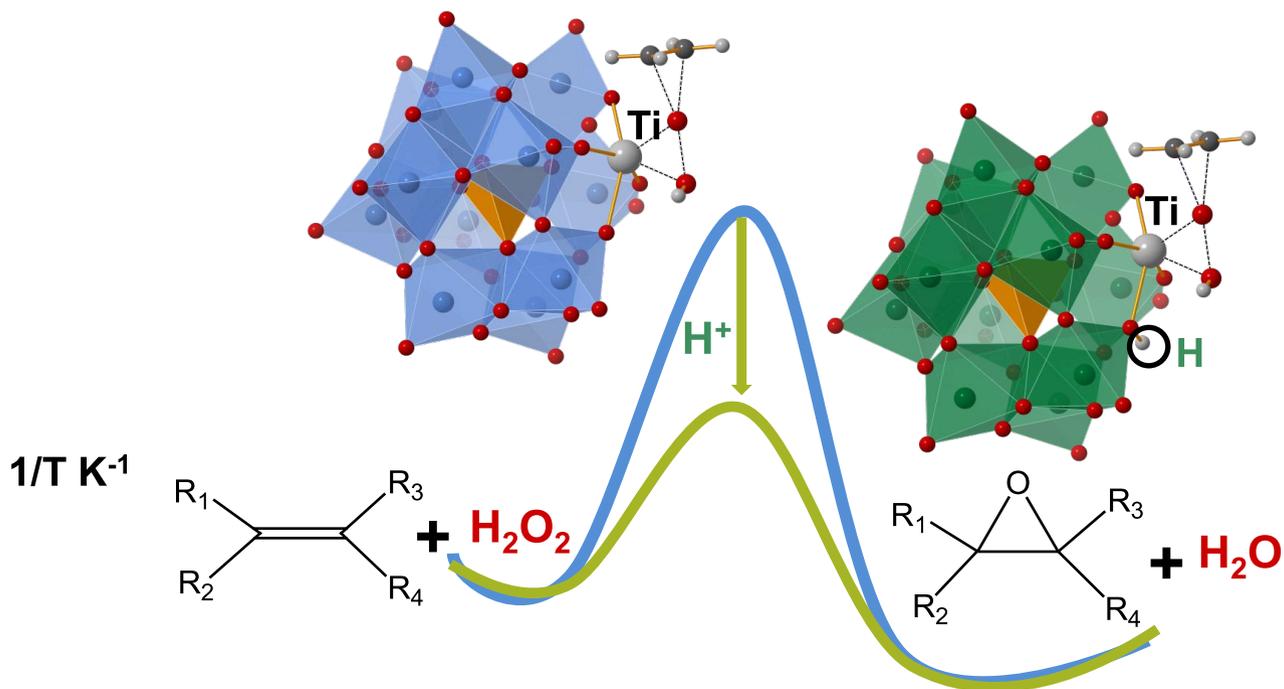
16 MECHANISM OF ALKENE EPOXIDATION WITH HYDROGEN PEROXIDE OVER Ti(IV)

Механизм реакции эпексидирования алкенов пероксидом водорода на Ti(IV)

O.A. Kholdeeva, I.D. Ivanchikova

Kinetic and theoretical methods were used for studying the influence of protonation on the activation barrier of alkene epoxidation with hydrogen peroxide in the presence of titanium-monosubstituted polyoxometallate (POM) $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{PTi}(\text{OH})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ with the Keggin structure. The data obtained allowed the experimentally observed homolytic-to-heterolytic transition of the mechanism of alkene oxidation upon changes in the protonation degree of the polyoxometallate to be explained.

Изучено влияния протонирования на активационный барьер реакции эпексидирования алкенов пероксидом водорода в присутствии титан-монозамещенного полиоксометаллата (ПОМ) структуры Кеггина $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{PTi}(\text{OH})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ с применением кинетических и теоретических методов. Полученные данные позволили объяснить наблюдаемую экспериментально смену гомолитического механизма окисления алкенов на гетеролитический при изменении степени протонирования полиоксометаллата.



18 KINETIC MODEL OF FORMALDEHYDE OXIDATION AND A TECHNOLOGY FOR SYNTHESIS OF FORMIC ACID

Кинетическая модель окисления формальдегида и технология синтеза муравьиной кислоты

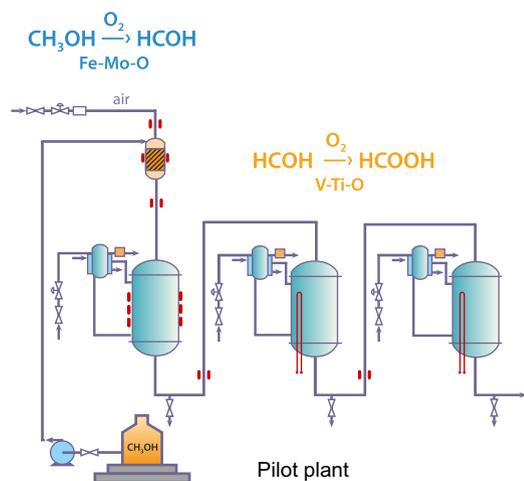
T.V. Andrushkevich, G.Ya. Popova, I.A. Zolotarskii

In-situ IR spectroscopy was used for studying the structure and transformations of surface intermediates formed during heterogeneous catalytic oxidation of formaldehyde to formic acid over V-Ti oxide catalysts. Reaction rates of the formation of formic acid and side products (CO, CO₂) as functions of concentrations of all the reaction components were determined using catalytic experiments.

The catalytic and IR data were used to develop the comprehensive kinetic model of formaldehyde oxidation to formic acid. The model is satisfactory to describe the experiment within the temperature range of 100 to 140 °C.

A pilot plant (60 kg/day) for synthesis of formic acid was built and tested in several regimes. The reaction mixture composition, catalyst layer structure and temperature profiles in the reactors were optimized. The yield of formic acid was 89 % per the consumed formaldehyde that corresponded to the yield calculated with the developed kinetic model.

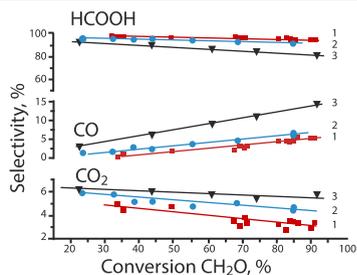
Методом ИК спектроскопии in situ изучено строение и превращения поверхностных интермедиатов, возникающих в ходе гетерогенно-каталитического окисления формальдегида в муравьиную кислоту на V,Ti катализаторах. Каталитические эксперименты, позволили определить зависимости скорости реакции образования муравьиной кислоты и побочных продуктов (CO, CO₂) от концентрации всех участников исследуемой реакции. На основании каталитических данных и данных ИК спектроскопии разработана полная кинетическая модель окисления формальдегида в муравьиную кислоту на монослойном оксидном ванадий-титановом катализаторе, удовлетворительно описывающая эксперимент в интервале температур 100-140 °C. Создана пилотная установка производительностью 60 кг/день. Проведены пилотные испытания в нескольких режимах, оптимизированы состав реакционной смеси, структура слоя катализатора и температурный профиль в реакторах. Выход муравьиной кислоты в расчете на потреблённый формальдегид составил 89 % и соответствует выходу, рассчитанному по разработанной кинетической модели



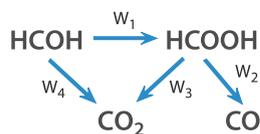
Methanol oxidation
at 300-400 °C
HCOH yield – 92 %

Formaldehyde oxidation at 120-140 °C
Acid yield – 89 %

Consumption of methanol per 1 ton of 85 %
formic acid – 0.80 ton



1 120 °C , 2 130 °C , 3 140 °C



$$W_{\text{CO}_2} = W_3 + W_4 = \frac{K_8 \cdot P_{\text{CH}_2\text{O}} + K_9 \cdot P_{\text{HCOOH}}}{1 + K_6 \cdot \frac{P_{\text{CH}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2}} + K_7 \cdot \frac{P_{\text{HCOOH}}}{P_{\text{O}_2}}}$$

$$W_{\text{HCOOH}} = W_1 = \frac{K_1 \cdot P_{\text{CH}_2\text{O}}}{1 + K_2 \cdot \frac{(1 + K_3 \cdot P_{\text{HCOOH}})}{P_{\text{H}_2\text{O}}} + K_4 \cdot \frac{P_{\text{CH}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2}}}$$

$$W_{\text{CO}} = W_2 = \frac{K_5 \cdot \frac{P_{\text{HCOOH}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}}{1 + K_2 \cdot \frac{(1 + K_3 \cdot P_{\text{HCOOH}})}{P_{\text{H}_2\text{O}}} + K_4 \cdot \frac{P_{\text{CH}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2}}}$$

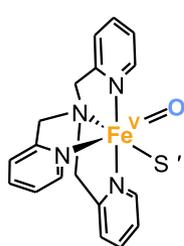
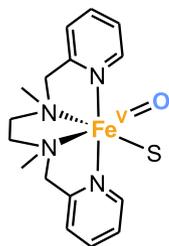
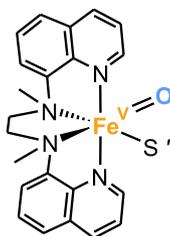
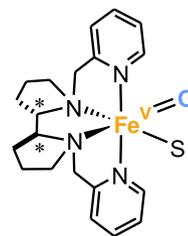
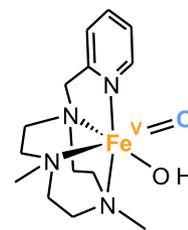
20 OXO COMPLEXES OF IRON (V) AS ACTIVE SPECIES OF THE SELECTIVE OXIDATION OF HYDROCARBONS

Оксо-комплексы железа(V) – активные частицы селективного окисления углеводородов

K.P. Bryliakov, O.Y. Lyakin, E.P. Talsi

A series of new catalytic systems were developed based on titanium, iron, manganese complexes; the catalysts are highly effective, chemo- and stereoselective to oxidation of sulfides, alkenes and alkanes with hydrogen peroxide. It was established that oxo complexes of iron (V) are the active species in the catalytic systems based on aminopyridine complexes of iron and hydrogen peroxide.

Разработан ряд новых каталитических систем на основе комплексов титана, железа и марганца, способных с высокой эффективностью, хемо- и стереоселективностью окислять сульфиды, алкены и алканы пероксидом водорода. Установлено, что в каталитических системах на основе аминопиридиновых комплексов железа и пероксида водорода активными частицами селективного окисления являются оксокомплексы железа(V)

**1 c****2 c****3 c****4 c****5 c**

Interaction of these species with alkenes at low temperatures results in quantitative epoxide generation

In situ EPR spectroscopic studies revealed active species of biomimetic epoxidation of alkenes

The EPR spectroscopic study in combination with data of cryospray mass spectrometry and reactivity pattern showed that oxo complexes of iron (V) are the active species in the catalytic systems

22 MECHANISMS OF REDUCTION OF COPPER CATIONS FROM THE MIXED Cu-Zn AND Cu-Cr OXIDE STRUCTURES

Механизм восстановления катионов меди в составе совместного Cu-Zn и Cu-Cr оксидных структур

A.A. Khassin

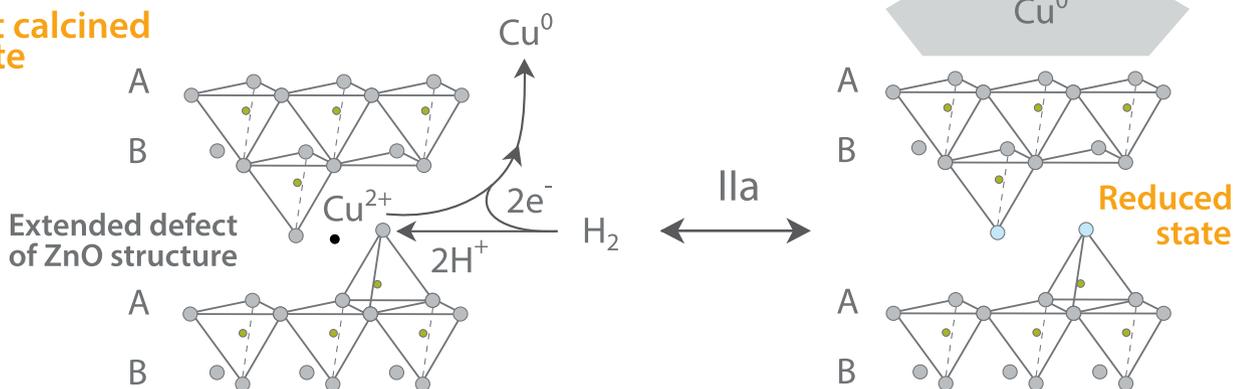
A two-stage kinetic scheme of reduction, which includes a transport stage (diffusion of copper cations to the oxide surface, $E_a = 110$ kJ/mole and higher) and a chemical stage (reduction of the copper cations via oxidation of hydrogen to protons, $E_a = 40-65$ kJ/mol), is characteristic of a number of mixed copper-containing oxides.

Reduction of CuCr_2O_4 and $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$ follows the non-traditional mechanism and is not accompanied by the formation of water molecules but includes hydrogen oxidation to protons and substitution of two protons for a copper cations in the oxide structure. In the Cu-Zn oxide, this process is accompanied by the formation of OH groups with $\nu = 3250$ cm^{-1} and $\delta = 1430$ cm^{-1} ; this is a balanced reaction with thermodynamic parameters of $\Delta_r H^\circ \approx -110 \pm 10$ kJ/(mol $_{\text{H}_2}$) and $\Delta_r S^\circ \approx 140 \pm 20$ J/(mol $_{\text{H}_2}$ ·K). The absorbed protons are reactive hydrogen species which may be involved in hydrogenation, including hydrogenation of CO_2 to methanol. However, the reaction rate is lower at this pathway than at the pathway with the surface hydrogen species.

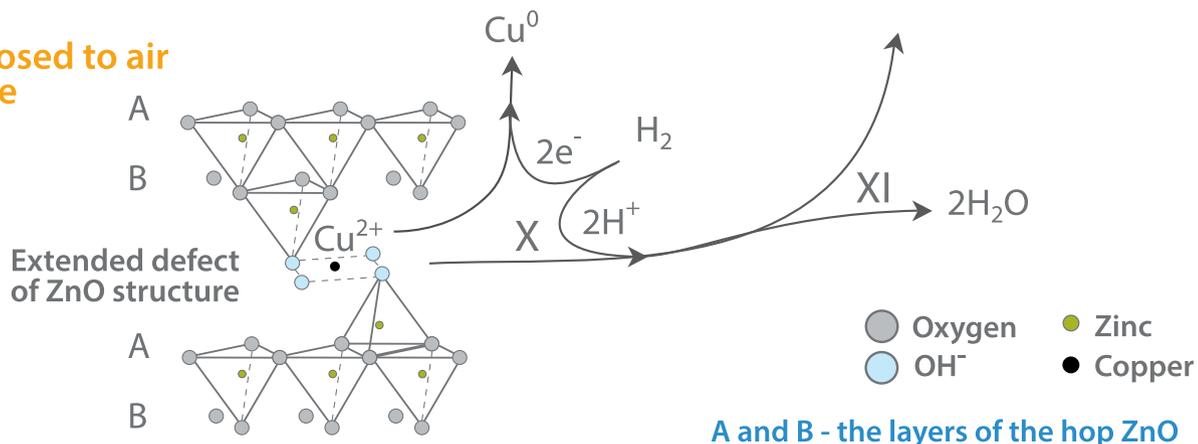
With Cu-Zn and Cu-Mg oxides, the influence of the anion composition on the kinetics of copper cation reduction is demonstrated, mechanisms of the reduction processes are suggested.

Для большого числа совместных медь-содержащих оксидов характерна двухстадийная кинетическая схема процесса восстановления, состоящая из транспортной стадии (диффузии катионов меди к поверхности оксида $E_a = 110$ кДж/моль и более) и химической стадии (восстановления катиона меди за счет окисления водорода до протонов, $E_a = 40-65$ кДж/моль). Восстановление CuCr_2O_4 и $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$ протекает по механизму, отличному от традиционного и не сопровождается образованием молекул воды, но включает окисление водорода до протонов и замещение катионов меди в структуре оксида на два протона. Для оксида Cu-Zn этот процесс сопровождается образованием OH групп с $\nu = 3250$ cm^{-1} and $\delta = 1430$ cm^{-1} и является равновесным, термодинамические параметры реакции составляют $\Delta_r H^\circ \approx -110 \pm 10$ кДж/(моль $_{\text{H}_2}$) и $\Delta_r S^\circ \approx -140 \pm 20$ Дж/(моль $_{\text{H}_2}$ ·K). Абсорбированные протоны являются реакционно-способной формой водорода и могут участвовать в процессах гидрирования, в том числе гидрирования CO_2 в метанол. Однако скорость реакции по этому маршруту меньше, чем по маршруту с участием поверхностных форм водорода. Для Cu-Zn и Cu-Mg оксидов показано влияние анионного состава на кинетику восстановления катионов меди, предложены механизмы процессов восстановления.

Just calcined state



Exposed to air state



24 KINETICS OF THE FORMATION OF AN AMORPHOUS PHASE AND BOEHMITE DURING MW (MICROWAVE) TREATMENT OF GIBBSITE

Кинетика образования аморфной фазы и бемита при СВЧ-обработке гиббсита

O.P. Krivoruchko, A.V. Zhuzhgov, V.A. Bolotov, Yu.Yu. Tanashev, V.N. Parmon

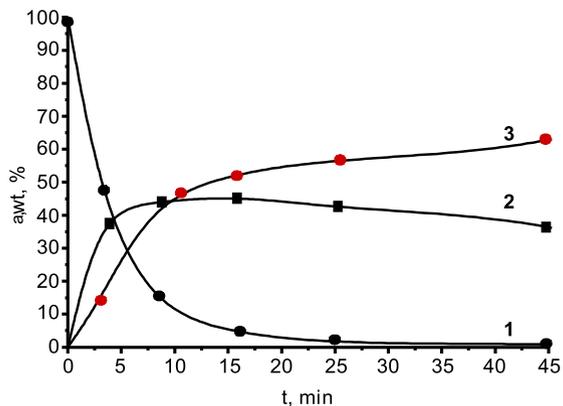
MW-activation of gibbsite leads to considerable changes in its hydroxyl cover, phase composition and structure. In turn, the structural modifications are accompanied, first of all, by cleavage of H-bonds in the bulk of the gibbsite crystals. IRS technique was used to establish that the MW treatment of gibbsite is responsible for the formation of moderately strong Lewis acid centers, which can only weakly retain molecular water. MW radiation initiates the processes of cleavage of H-bonds between oxygen packages in the gibbsite bulk and elimination of protons, as well as accelerates the proton migration through the bulk and surface to form, first, basic Lewis sites ($-Al-O^{\delta}-Al-$) at a distance from reactive terminal groups ($-Al-OH$). As a result, not any interaction between the migrating protons and terminal OH-group leads to the formation followed by elimination of molecular water.

Thus, the MW treatment of gibbsite makes it transferring to its true amorphous state and transforming further to crystalline boehmite under mild conditions in air. The data obtained were used for developing an innovative approach to synthesis of crystalline boehmite from gibbsite under the action of MW radiation; kinetics of solid phase transformations of gibbsite, formation of intermediate and target products upon MW activation was studied.

Note that increasing MW-activation of gibbsite leads to substantial increase in the specific surface area of ≈ 2 to $260 \text{ m}^2/\text{g}$ due to the formation and increasing the proportion of the amorphous component. The chemical composition of the amorphous component have been defined, which can be described by the general formula $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($0,5 < x < 3,0$).

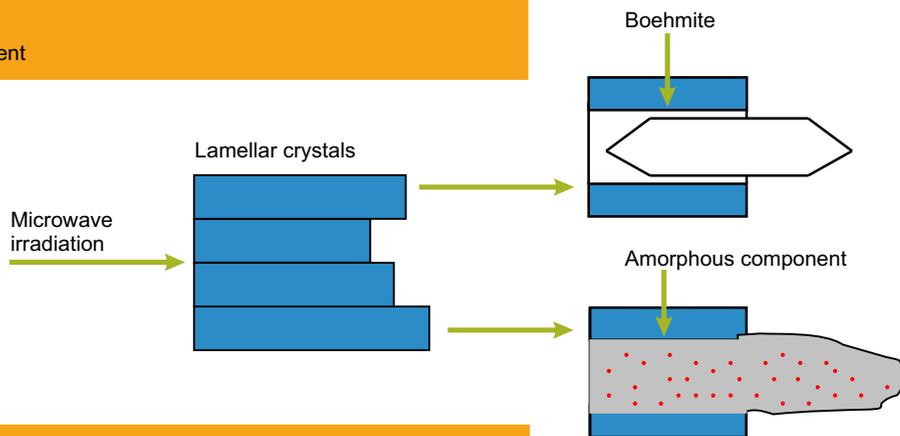
СВЧ-активация гиббсита приводит к существенным изменениям в его гидроксильном покрове, фазовом составе и структуре. Структурные изменения сопровождаются в первую очередь разрушением Н-связей в объеме кристаллов ГБ. Методом ИК спектроскопии установлено, что именно под воздействием СВЧ-излучения на гиббсит образуются ЛКЦ средней силы, слабо удерживающие воду в молекулярной форме. СВЧ излучение инициирует процессы разрыва Н-связей между кислородными пакетами в объеме кристаллов ГБ и отщепления протонов, а также ускоряет их миграцию в твердой фазе и на ее поверхности так, что в первую очередь формируются основные Льюисовские центры ($-Al-O^{\delta}-Al-$), пространственно отделенные от реакционно способных терминальных групп ($-Al-OH$). В результате этого не всякое взаимодействие мигрирующих протонов с терминальной ОН-группой приводит к образованию и последующему удалению молекулярной воды.

На основе полученных научных результатов по воздействию СВЧ излучения на ГБ, приводящего к его переходу в истинно аморфное состояние и дальнейшему превращению в кристаллический бемит в мягких условиях на воздухе, разработан новый подход к синтезу кристаллического бемита путем воздействия СВЧ излучения на гиббсит, изучена кинетика твердофазных процессов превращения ГБ, образования промежуточных и конечных продуктов при СВЧ-активации.



Change in the content of initial intermediate and target products upon MW activation of gibbsite:

- 1 – gibbsite,
- 2 – boehmite,
- 3 – amorphous component



Kinetics of the formation of an amorphous phase and boehmite during MW treatment of gibbsite was studied to suggest a new wasteless method for crystal boehmite preparation under mild conditions

26 HETEROGENEOUS CATALYSTS MIL-101 FOR LIQUID-PHASE PROCESSES

Гетерогенные катализаторы MIL-101 для жидкофазных процессов

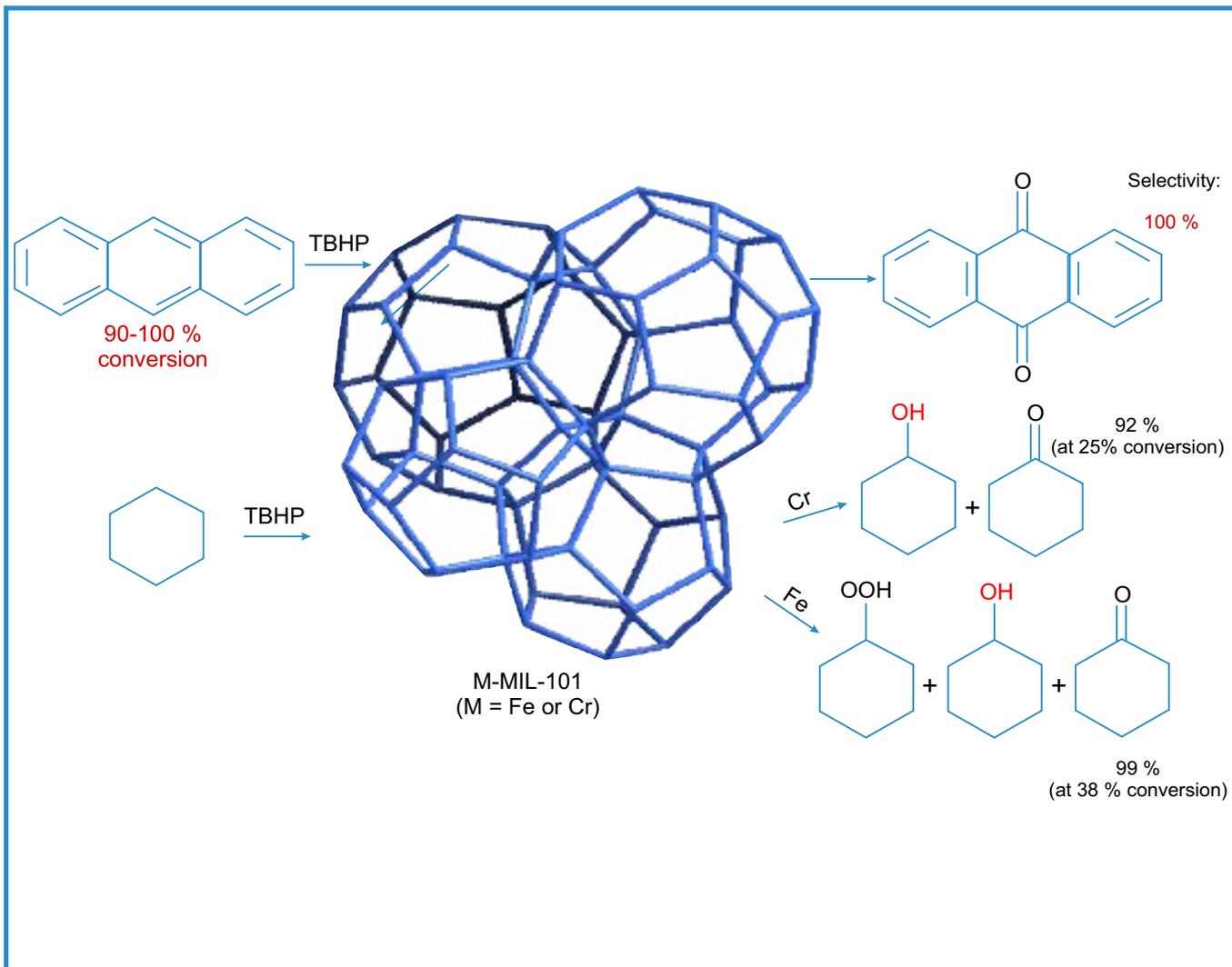
O.A. Kholdeeva, N.V. Maksimchuk, I.D. Ivanchikova

Methods were developed for synthesis of new high-efficient heterogeneous catalysts based on mesoporous organometal matrices of MIL-101 topology including composite materials based thereon (Cr-MIL-101, Fe-MIL-101, POM-MIL-101). Their activities and selectivities were studied in the reactions of alkane and alkene oxidation, alkene carboxylation. The influence of the catalyst composition and environmental conditions on the catalytic behavior was established.

The systems based on organometal matrices of the MIL-101 family were shown to catalyze selective oxidation of cyclohexane and anthracene with tert-butylhydroperoxide, the selectivity to target products being as high as 90 to 100 %. The oxidation in the presence of M-MIL-101 were heterogeneous processes on the catalyst surface, no leaching of the active component to the solution being observed. The possibility of M-MIL-101 recycling (up to 100-400 cycles) without loss of their activity and selectivity and with the preserved structure was demonstrated.

Были разработаны методы синтеза новых высокоэффективных гетерогенных катализаторов на основе металл-органических мезопористых каркасов топологии MIL-101, в частности композитных материалов на их основе (Cr-MIL-101, Fe-MIL-101, POM-MIL-101). Изучены их активность и селективность в реакциях окисления алканов и алкенов, а также карбоксилирования алкенов, установлены основные закономерности влияния состава катализаторов и условий среды на каталитические свойства.

Показано, что системы на основе металл-органических каркасов семейства MIL-101 способны селективно катализировать окисление циклогексана и антрацена трет-бутилгидропероксидом с высокой селективностью по целевым продуктам (90-100 %). Показано, что процессы окисления в присутствии M-MIL-101 протекают гетерогенно на поверхности катализатора и вымывания активного компонента в раствор не происходит. Продемонстрирована возможность многократного использования M-MIL-101 (100-400 оборотов) без потери активности и селективности и с сохранением структуры.



28 NEW MODIFICATIONS OF SUPPORTED Ti-Mg CATALYSTS WITH CONTROLLED COMPOSITION AND OPTIMAL MORPHOLOGY

Новые модификации нанесенных Ti-Mg катализаторов контролируемого состава и оптимальной морфологии

T.B.Mikenas, V.A.Zakharov

The influence of the composition of various type supported catalysts on their behavior in respect of ethylene polymerization and ethylene- α -olefin copolymerization was studied. The data obtained were the basis for formulating approaches to controlling molecular-mass characteristics, composition and homogeneity of the co-polymers. New modifications of the supported catalysts were developed for synthesis of the new types of polyethylene (PE) and co-polymers of ethylene with α -olefin.

Исследовано влияние состава нанесенных катализаторов различного типа на их свойства в полимеризации этилена и пропилена. На основе полученных данных сформулированы подходы к регулированию молекулярно-массовых характеристик полимеров, состава и однородности сополимеров. Разработаны новые модификации нанесенных катализаторов различного типа для получения новых марок полиэтилена, полипропилена и сополимеров этилена с α -олефинами.

Universal technology for synthesis of supported Ti-Mg catalyst with different composition and different particle size using organic magnesium compounds as initial components has been developed

High activity
(yield of PE is 10-20 kg/g cat or > 500 kg/g Ti)

Narrow catalyst particle size distribution

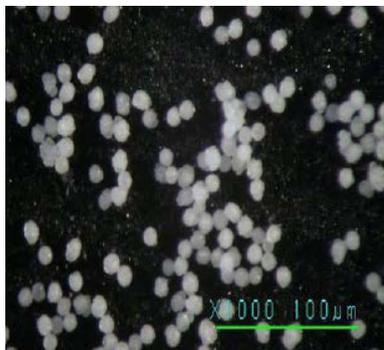
Control of catalyst particle size in the range of 6 to 60 μm

High bulk density of the polymer powder

High copolymerizing ability

Control of molecular-weight distribution

It is possible produce to different types of PE, including UHMWPE and different grades of HDPE with catalysts prepared via this new technology.



A

PE particles of different size with narrow particle size distribution obtained in the processes of slurry (A) and gas-phase polymerization (B)



B

30 SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURIZED VMgO AND CoMgO COATS FOR CATALYTIC MEMBRANES

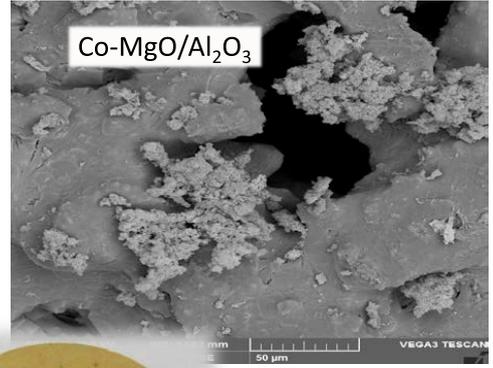
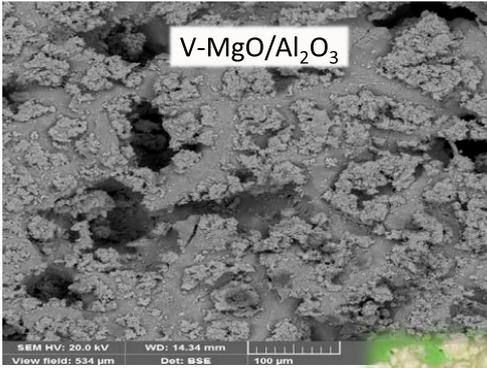
Синтез наноструктурированных VMgO и CoMgO покрытий для каталитических мембран

I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin

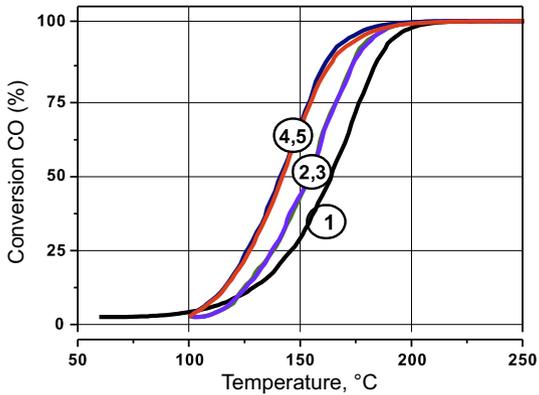
A method for anchoring oxide V-Mg and Co-Mg layers onto porous ceramics was developed based on 24-hour impregnation of the support with V-Mg(OH)₂ and Co-Mg(OH)₂ sols. The method allows the coats to be uniformly distributed and strongly fixed that makes them applicable for catalytic processes. From TEM data, the primary particles of the supported oxides are no more than 5–10 nm in size.

Разработан метод закрепления оксидных V-Mg и Co-Mg слоев на пористую керамику, в основу которого положена 24-часовая пропитка подложки золями V-Mg(OH)₂ и Co-Mg(OH)₂. Метод позволяет равномерно распределить и прочно закрепить покрытия для дальнейшего использования в каталитических процессах. По данным просвечивающей электронной микроскопии размер первичных частиц наносимых оксидов не превышает 5-10 нм.

Novel method for synthesis of nanocrystal systems VMgO and CoMgO was developed



The synthesized nanocrystal Co-MgO systems reveal high stability and activity to CO oxidation



| Xerogel | Ssp., m ² /g | Vpores, cm ³ /g |
|-----------------------|-------------------------|----------------------------|
| VMg(OH) ₂ | 802 | 1.34 |
| CoMg(OH) ₂ | 526 | 1.44 |

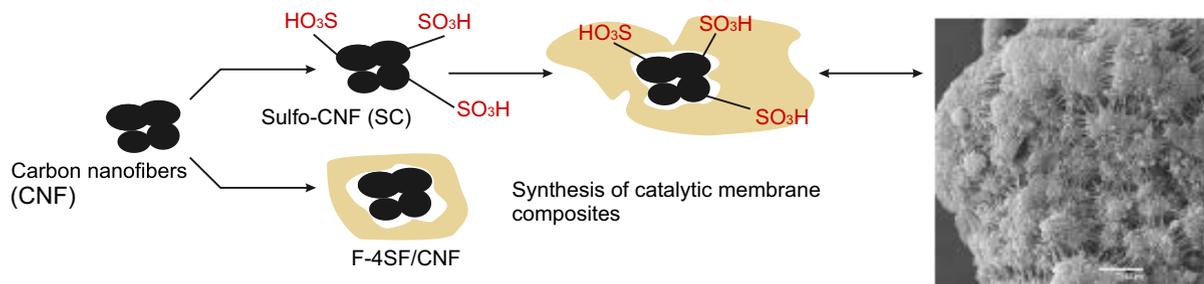
32 DEVELOPMENT OF CATALYTIC MEMBRANE SYSTEMS FOR GAS-PHASE AROMATIC NITRATION

Разработка мембранно-каталитических систем для газофазного синтеза ароматических нитросоединений

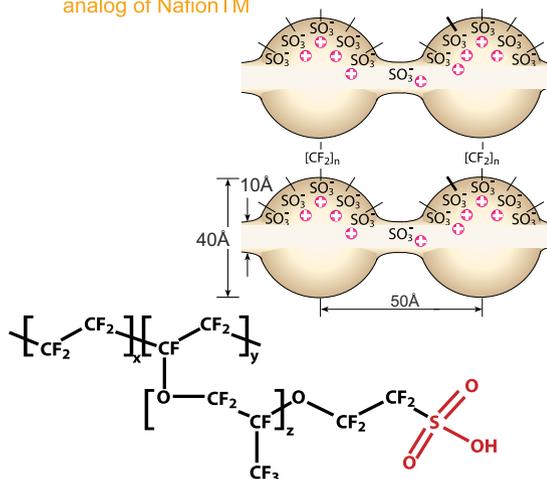
I.V. Mishakov, A.P. Koskin

Catalytic properties of a sulfonated fluoropolymer F-4SF (an analogue of commercial Nafion), sulfonated carbon nanofibers and supported samples of F-4SF/CNF, F-4SF/Sulfo-CNF were studied in gas-phase aromatic nitration. A high nitrobenzene yield along with the selectivity as high as 99.9% was achieved.

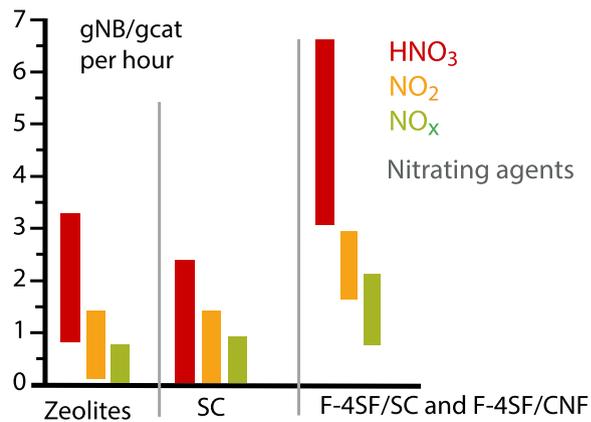
Исследованы каталитические свойства сульфоперфторполимера Ф-4СФ (аналог торгового полимера Нафiona), сульфированных углеродных нановолокон (СУНВ) и нанесенных образцов (Ф-4СФ/УНВ, Ф-4СФ/СУ) в реакции газофазного нитрования ароматических соединений. Полученный результат позволяет рассматривать образцы Ф-4СФ/УНВ и Ф-4СФ /СУНВ как перспективные мембранно-каталитические композиты для гетерогенного процесса нитрования ароматических соединений.



F-4SF – analog of Nafion™



Catalytic activity



34 THE MECHANISM OF N-CNF GROWTH ON THE Ni-Cu CATALYST

Исследование механизма роста N-УНВ на Ni-Cu катализаторе

O.Yu. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov

Ex situ XRD, XPS, TEM, as well as in situ XRD techniques were used for the first time to study the growth mechanism of nitrogen-doped carbon nanofibers (N-CNF_s) on the 65Ni-25Cu-Al₂O₃ catalyst by decomposition of ethylene-ammonia mixtures (75% C₂H₄/25% NH₃ and 50% C₂H₄/50% NH₃) at the temperature range of 400–650 °C.

The initial catalyst is a two-phase system of nickel-enriched alloy Ni_{0.85}Cu_{0.15} (lattice constant 3.539Å) and copper-enriched alloy Cu_{0.95}Ni_{0.05} (lattice constant 3.612Å).

It was established that N-CNFs grow on the catalyst particle through carbon and nitrogen dissolution in the catalyst bulk to form an oversaturated solution of carbon and nitrogen in the Ni-enriched alloy. The conclusion is supported by the following:

– As N-CNFs grow, the reflections of Ni_{0.85}Cu_{0.15} alloy shift to smaller angles and no extra reflections except carbon reflection are observed, the shifting of Ni_{0.85}Cu_{0.15} reflections to smaller angles being an evidence of an increase in the lattice constant of alloy due to the carbon dissolution;

– An increase in the ammonia concentration from 25 to 50 % in the reaction mixture results in ever increasing Ni_{0.85}Cu_{0.15} lattice constant, while the nitrogen content also increases from 1 to 3 wt % in N-CNFs that indicates the nitrogen dissolution in the catalyst particle;

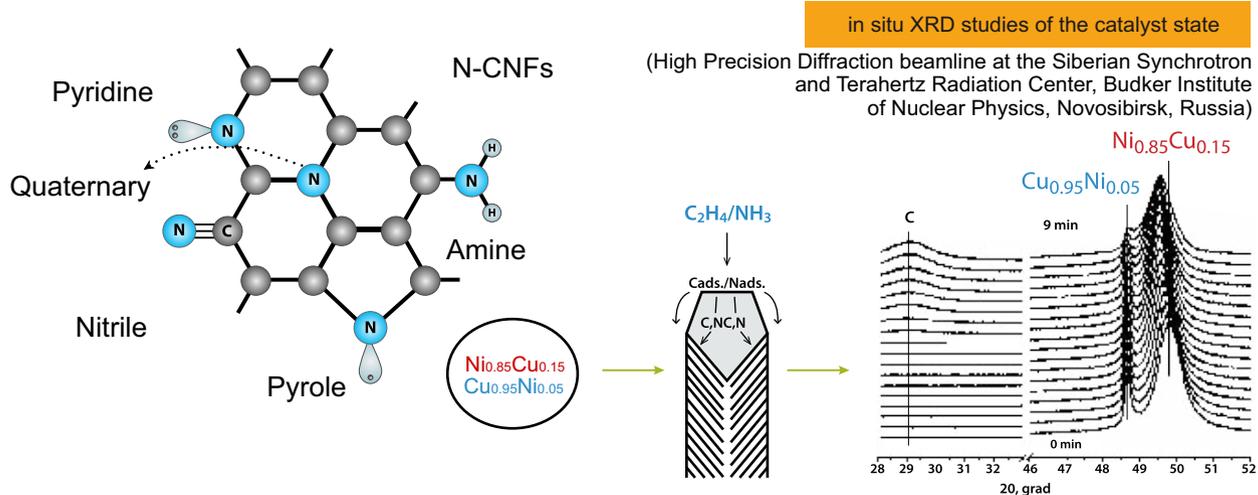
– No change in the reflection of the Cu_{0.95}Ni_{0.05} alloy is observed during the growth of N-CNFs; hence, this alloy is not involved in the reaction.

The solid state of the catalyst particles is demonstrated to be preserved over the whole temperature range under study.

Впервые исследован механизм роста азот-содержащих углеродных нановолокон (N-УНВ) на катализаторе 65Ni-25Cu-Al₂O₃ при разложении этилен-аммиачных смесей (75% C₂H₄/25% NH₃ и 50% C₂H₄/50% NH₃) в интервале температур 400–650 °C с использованием методов ex situ РФА, РФЭС, ПЭМ, а также in situ РФА в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения. Исходный катализатор представляет собой двухфазовую систему, состоящую из никель-обогащенного сплава Ni_{0.85}Cu_{0.15} с параметром решетки 3.589Å и медь-обогащенного сплава Cu_{0.95}Ni_{0.05} с параметром решетки 3.612Å. Установлено, что формирование N-УНВ на частице катализатора протекает через растворение углерода и азота в объеме частицы катализатора с формированием пересыщенного раствора углерода и азота в Ni-обогащенном сплаве (Ni_{0.85}Cu_{0.15}) поскольку:

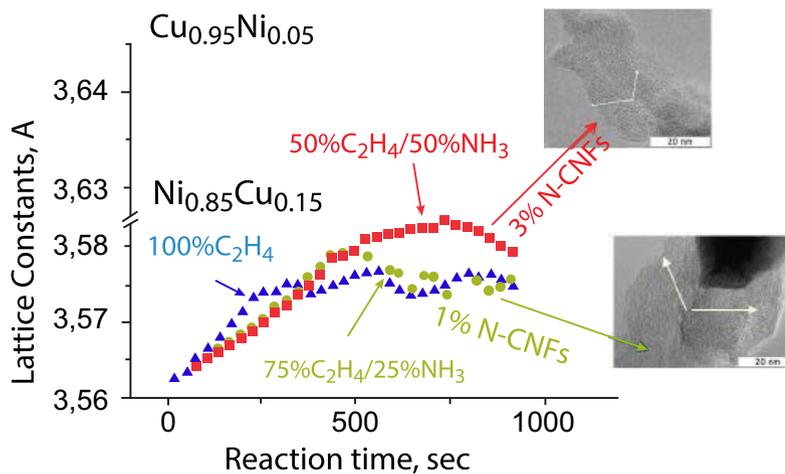
- во время роста N-УНВ происходит только смещение рефлексов сплава Ni_{0.85}Cu_{0.15} в сторону больших углов и не наблюдается появление дополнительных рефлексов, кроме рефлекса углерода, при этом смещение рефлексов сплава Ni_{0.85}Cu_{0.15} в сторону больших углов свидетельствует об увеличении параметра решетки сплава вследствие растворения в нем углерода;
- увеличение концентрации аммиака в реакционной смеси с 25 до 50 % приводит к еще большему увеличению параметра решетки сплава Ni_{0.85}Cu_{0.15}, при этом содержание азота в N-УНВ возрастает с 1 до 3 вес.%, что свидетельствует о том, что азот также растворяется в частице катализатора;
- рефлекс сплава Cu_{0.95}Ni_{0.05} не изменяется во время роста N-УНВ, соответственно он не участвует в реакции.

Показано, что во всем исследованном интервале температур частица катализатора остается в твердом состоянии.



X-ray patterns of Ni-Cu catalyst upon decomposition of mixture 50% C_2H_4 -50% NH_3 at 650 °C

Time variations in the lattice constant of $\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$ and $\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ alloys upon decomposition of $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NH}_3$ mixtures at 550 °C



36 BIOCATALYSTS BASED ON ENZYMATIC ACTIVE SUBSTANCES IMMOBILIZED INSIDE NANOCARBON-IN-SILICA COMPOSITES

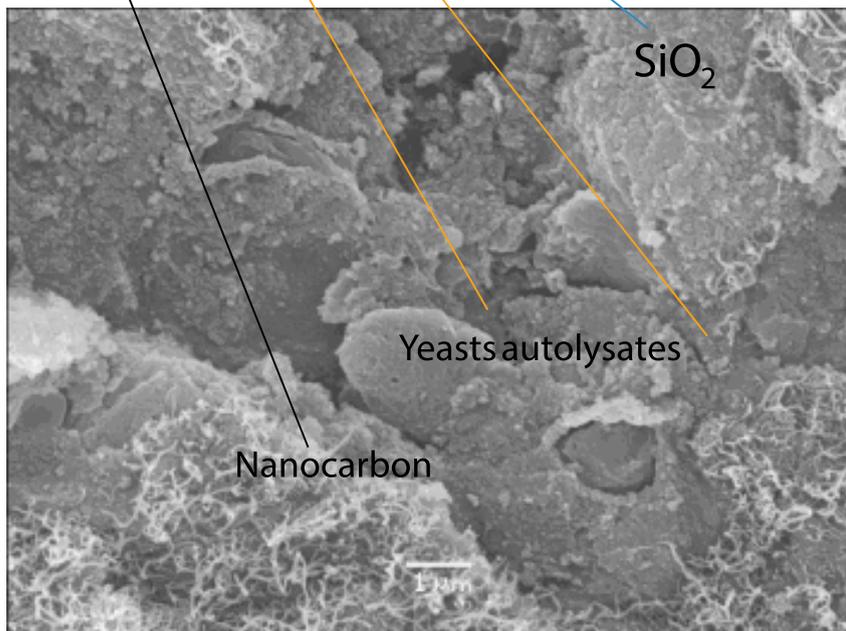
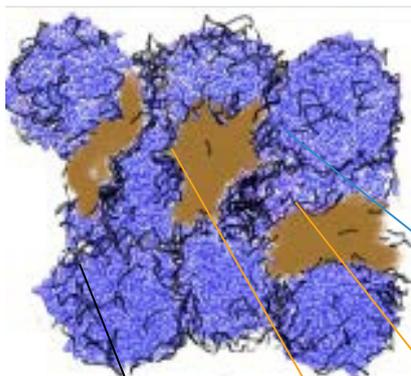
Биокатализаторы на основе ферментативно-активных веществ, иммобилизованных в композитные наноуглерод-силикатные матрицы

G.A. Kovalenko, L.V. Perminova

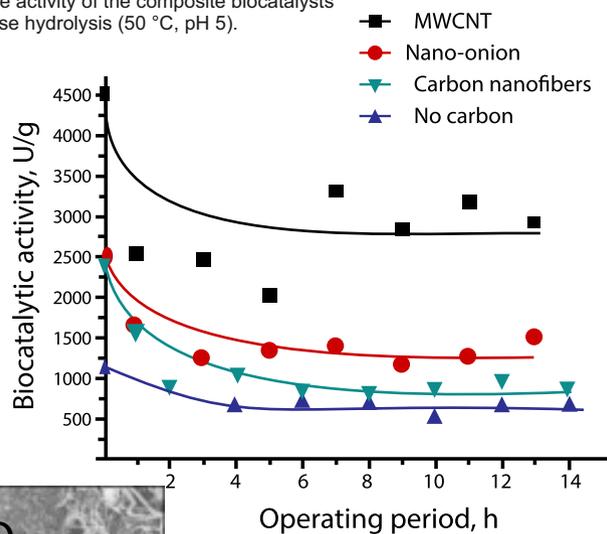
Comparative studies were focused on properties of multi-component heterogeneous biocatalysts prepared by entrapment of enzyme-active substances, e.g. yeast autolysates, inside composite nanocarbons-in-silica matrices. The matrices consisted of silica xerogel and nanostructured carbon species (nanotubes, nanofibers, nanospheres). Biocatalytic properties (activity and stability) were studied as dependent on the matrix composition, as well as physicochemical properties and nanostructure of the nanocarbons introduced. Due to tight and efficient adhesion of enzymatic active substances on multiwall carbon nanotubes (MWCNT) inside the composite matrix, the biocatalysts steady-state activity increased manyfold in comparison to that of silica-based biocatalysts.

В Институте катализа в рамках проекта проведены сравнительные исследования свойств биокатализаторов, приготовленных путем включения ферментативно-активных веществ, например, автолизатов пекарских дрожжей в композитные наноуглерод-силикатные матрицы. Эти матрицы были получены введением в гидрогель диоксида кремния наноструктурированных форм углерода – нанотрубки, нановолокна, углерод луковичной структуры (наносферы). Биокаталитические свойства (инвертазная активность и стабильность) изучены в зависимости от содержания, физико-химических свойств и наноструктуры вводимого углерода. Показано, что введение наноуглеродного компонента в биокатализаторы с инвертазной активностью позволяет увеличить их стационарную активность в 3-6 раз по сравнению с биокатализаторами на основе только силикатных матриц. Это происходит благодаря дополнительному «удерживанию» ферментативно-активной субстанции внутри матрицы биокатализатора за счет адгезии на наноуглероде, причем максимальный положительный эффект наблюдается при использовании многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ).

Pattern and SEM-image of the crack of the biocatalysts prepared by entrapment of yeasts autolysates inside nanocarbons-in-silica.



Invertase activity of the composite biocatalysts in sucrose hydrolysis (50 °C, pH 5).



Thus, the biocatalyst steady-state invertase activity were 3-6 time increased upon introduction of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) inside silica xerogel.

38 PILOT-SCALE TECHNOLOGY FOR PREPARATION OF CARBON NANOFIBERS AND MULTILAYER CARBON NANOTUBES

Технологии производства углеродных нановолокон и многослойных углеродных трубок на пилотных установках

I.V. Mishakov, V.L. Kuznetsov

A pilot plant fluidized catalyst bed reactor with a capacity of up to 5 kg per day MWCNT was put into operation.

Запущена в эксплуатацию пилотная установка с псевдооживленным слоем катализатора с производительностью до 5 кг МУНТ в сутки.

Carbon nanofiber materials

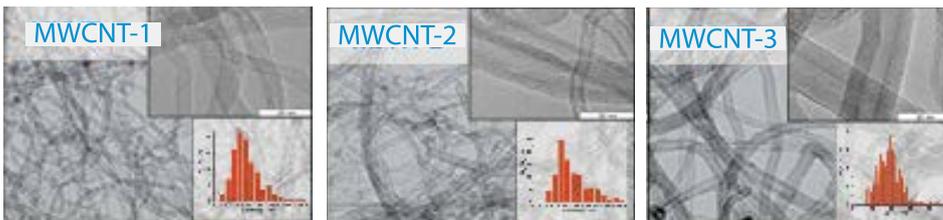


| CNF morphology | Bulk density, g/cm ³ | Pore volume, cm ³ /g | Specific surface m ² /g |
|---|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Stacked  | 0.4-0.6 | 0.2-0.4 | 90-150 |
| Coaxially-conical  | 0.4-0.8 | 0.2-0.4 | 70-150 |
| «Feather-like»  | 0.3-0.5 | 0.6-0.9 | 250-350 |
| Diameter 50–250 nm; | | Length – up to 0.5 mm | |

CNF production
(up to 1 kg/day)

A pilot plant (up to 5 kg MWCNT/day capacity) with fluidized catalyst bed has been put into operation.

Multilwalled carbon nanotubes



| Sample | External diameter (mean), nm | Number of walls | Specific area, m ² /g |
|--|------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| MWCNT-1 | 7 | 5-7 | 430 |
| MWCNT-2 | 10 | 7-9 | 380 |
| MWCNT-3 | 19 | 12-14 | 115 |
| Nanotubes length: 5-25 μm; purity > 95 wt. % | | | |

MWCNT production- from ethylene
(up to 5 kg/day)

40 DESIGN OF A CERMET SUPPORT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ AND A DEHYDROGENATION CATALYST $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ BASED THEREON

Дизайн керамометаллического носителя $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ и катализатора дегидрирования $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ на его основе

S.F. Tikhov, Yu. Yu. Tanashev

Catalysts for dehydrogenation of hydrocarbons were prepared by impregnation of cermets.

Detailed studies of the specific mesoporous structure revealed that a certain ratio of mesopores of two types at the size regions of 35 and 60-80 Å is characteristic of the optimal support. In the reaction of n-hexane dehydrogenation under the action of MW radiation, the cermet catalyst $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ prepared from alumina is most active to unsaturated hydrocarbons.

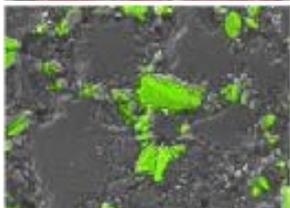
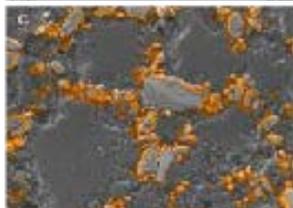
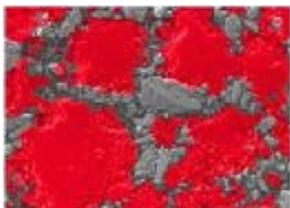
The cermet catalyst demonstrates higher activity due to enhanced adsorption of MW irradiation in endothermic catalytic process.

Методом пропитки керметов, содержащих растворы солей железа и хрома, получены катализаторы дегидрирования углеводородов. Для реакции дегидрирования изобутана обнаружено, что максимальной селективностью по изобутену обладает керметный катализатор $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, полученный из носителя, содержащего 50 % мезопористого оксида алюминия. Детальное исследование особенностей мезопористой структуры выявило, что оптимальный образец носителя имеет определенное соотношение между двумя типами мезопор в области размеров 35 и 60-80 Å. Для реакции дегидрирования н-гексана при воздействии СВЧ излучения обнаружено, что при одинаковом уровне поглощенной энергии керметный катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, полученный из алюминия марки ПА ВЧ, обладает наибольшей активностью по непредельным углеводородам.

Al₂O₃/CoAlO/CoAl

EDX scattering diagram

Porous Al₂O₃ (1)



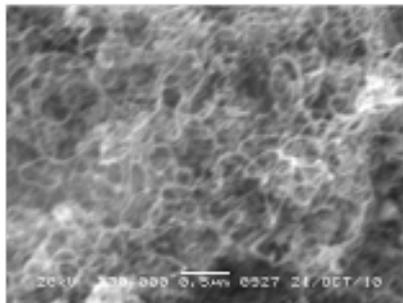
Dense Al-Co-O interface (2)

Co and CoAl_x cores (3)

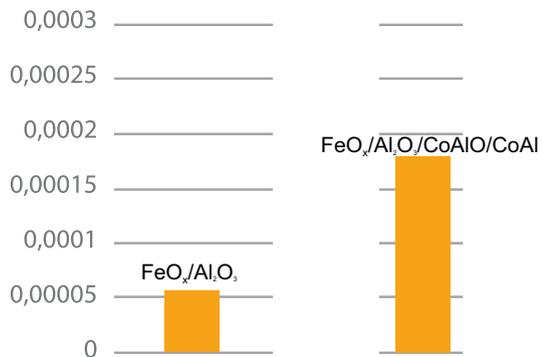
Dehydrogenation conditions:
MW adsorption for cermet – 85 %;
hexane content – 15 vol.% in Ar

Benzene, hexene
and fibrous carbon
are produced

Fibrous carbon



Average rate of C₆H₆ and C₆H₁₂ generation (mg/sec)



42 SYNTHESIS OF PARTICLES WITH THE 'CORE-SHELL' MORPHOLOGY

Синтез частиц с морфологией «ядро-оболочка»

I.D. Ivanchikova, M.S. Melgunov

A general method for synthesis of amine borane was developed to provide a high mobility of hydrogen at temperatures below 100 °C.

IR spectroscopy was used to show that supporting of NH_3BH_3 from EDA onto TiO_2 results in the stabilization of resistant to hydrolysis complex $\text{NH}_3\text{BH}_3\text{-EDA}$, the quantity of adsorbed water being decreased in the supported $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2\text{-EDA}$ compositions that prevents the undesirable process of the hydride hydrolyses on preparation and storage.

In-situ IR spectroscopic studies revealed and UV-VIS DR data confirmed that the destabilization of the amine borane structure is observed on heating and accompanied by the formation of an oxygen-containing boron phase and partial reduction of titanium dioxide.

Исследованы особенности формирования текстуры цеолита LSX при ионном обмене. Обнаружено, что мезопоры формируются в LSX в присутствии ряда катионов без добавления структурообразующих агентов. Если исходный цеолит практически не имеет мезопор, то ионный обмен на NH_4^+ и последующая термотренировка приводят к формированию мезопор с характерным размером 5-6 нм. Причём последовательный обмен на NH_4^+ и Na при комнатной температуре не приводит к подобному эффекту, что, кроме прочего, свидетельствует о стабилизации текстуры материала, находящегося в Na-форме. Прогрев LSX- NH_4^+ при 120 °C и дальнейшая стабилизация обменом в Na-форму так же не приводит к формированию заметной доли мезопор, в то время, как промежуточная обработка при 200 °C приводит к результату, аналогичному для LSX- NH_4^+ .

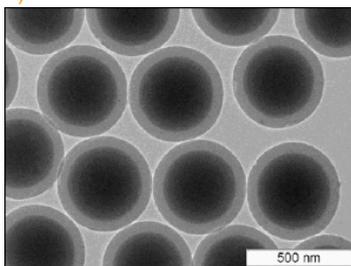
Разработан метод синтеза магнитоотделяемых катализаторов и адсорбентов с морфологией «непористое ядро – мезопористая оболочка». Для этого использован подход, включающий стадии приготовления изолированных наночастиц маггемита, покрытие этих частиц непористым слоем SiO_2 и далее мезопористым слоем силикатной мезофазы. Показано, что синтезированные материалы не имеют такого монодисперсного состава частиц, как подобные материалы без магнитных ядер. Кроме того, форма частиц отличается от строго сферической. Тем не менее, по данным ПЭМ толщина внешнего мезопористого слоя варьируется по объему образца незначительно, что не ухудшает внутренний массообмен. При этом материалы легко отделяются от раствора при воздействии магнитного поля, а после снятия такого воздействия снова легко диспергируются в растворе. Такое поведение объясняется отсутствием остаточной намагниченности материалов, что подтверждается данными по исследованию магнитной восприимчивости.

Приготовлены титаносиликатные материалы с морфологией «непористое ядро – мезопористая оболочка». Показано, что каталитически активный компонент (Ti) сосредоточен в мезопористой оболочке. Исследовано парциальное окисление ряда углеводородов. Материалы с морфологией «непористое ядро – мезопористая оболочка» показывают лучшую каталитическую активность по сравнению с подобными материалами, не имеющими такой морфологии.

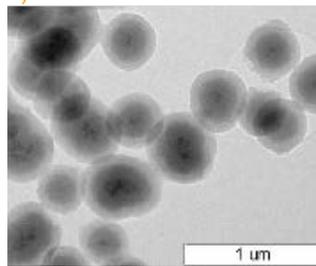
Partial oxidation of a number of hydrocarbons (trimethylphenol (TMP), methyl phenyl sulfide (MPS), caryophyllene (CP) for mesoporous titanium silicates with (Ti-SCMS) and without morphology 'non-porous core-mesoporous shell'

| Catalist | Reagent | Conv., % | Select., % | TOF, min ⁻¹ |
|-------------|---------|----------|------------|------------------------|
| Ti- SCMS | TMP | 99 | 77 | 2,5 |
| Ti- MCM- 41 | TMP | 92 | 72 | 1,2 |
| Ti- SKMS | MPS | 100 | 77 | 15,7 |
| Ti- MCM- 41 | MPS | 75 | 73 | 8,7 |
| Ti- SCMS | CP | 60 | 60 | 0,5 |
| Ti- MCM- 41 | CP | 14 | 43 | 0,2 |

a)



b)



Silicate materials with «non-porous core-mesoporous shell» morphology:

a) without

b) with magnetic core

44 DEVELOPMENT OF NEW CATALYSTS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF HYDROCARBON FUEL

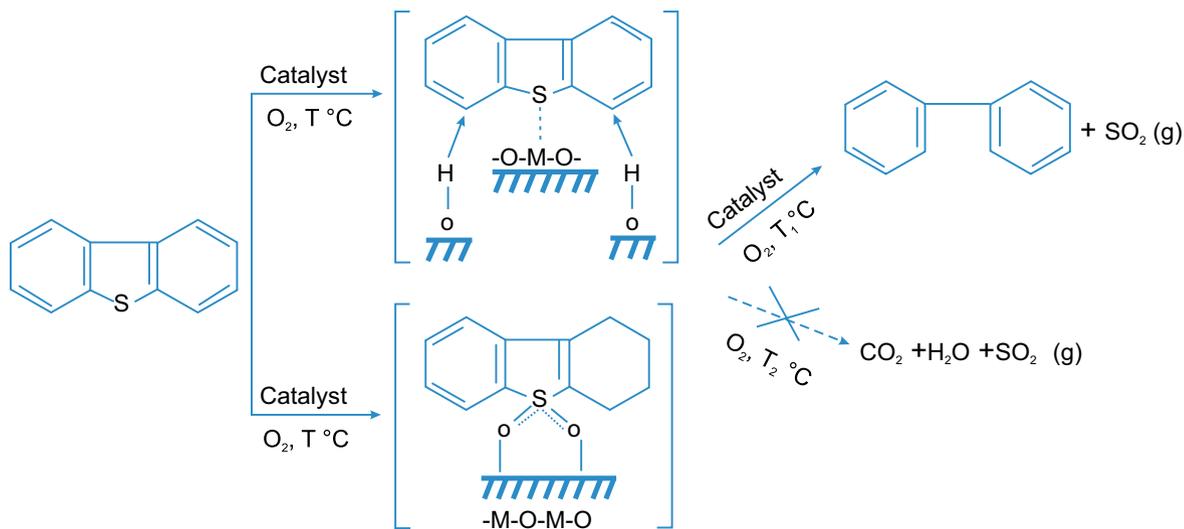
Разработка новых катализаторов процесса окислительной десульфуризации (ОДС) углеводородных топлив

Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik

New catalysts were developed for oxidative desulfurization (ODS) of hydrocarbon fuel through gas-phase oxidation of sulfur-containing components (thiophene, dibenzothiophene, 4,6-dimethylbenzothiophene) with air oxygen to produce sulfur dioxide.

The catalysts were based on Zn, Ce, Cu oxides supported on CeO_2 or Al_2O_3 ; they demonstrated a high catalytic activity to ODS of model mixtures containing thiophene, dimethylsulfide in octane or toluene with high (5000 ppm) and moderate (1000 ppm) sulfur content. The sulfur extraction degree was shown to reach 80–90 % at 250–300 °C, flow rate 10000 h^{-1} and ration $\text{O}_2/\text{S} = 30\text{--}40$.

Разработаны новые катализаторы процесса окислительной десульфуризации (ОДС) углеводородных топлив, заключающегося в газофазном окислении серосодержащих компонентов (тиофен, дибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен) кислородом воздуха с образованием диоксида серы. Синтезированные катализаторы на основе оксидов Zn, Ce, Cu, нанесенные на оксиды CeO_2 или Al_2O_3 показали высокую каталитическую активность в реакции ОДС модельных смесей содержащих тиофен, диметилдисульфид в октане или толуоле, с высоким (5000 ppm) и средним (1000 ppm) содержанием серы. Показано, что степень извлечения серы достигает 80-90 % при температурах 250-300 °C, объемной скорости 10000 ч^{-1} и отношении $\text{O}_2/\text{S} = 30\text{-}40$.



Reaction conditions:

- atmospheric pressure;
- temperature 180 – 400 °C;
- oxidants O_2 , O_3 , air;
- selective heterogeneous catalyst –V, W, Mo, Mn, Co, Fe, Cu, Ce oxides supported on Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2

Advantages:

Alkyl-substituted dibenzothiophenes are more readily oxidized

Disadvantages:

There are side reactions of hydrocarbon oxidation which can be eliminated through the process and catalyst optimization:

$$O_2/C = 0.003-0.1;$$

$$O_2/S = 20-150;$$

$$GHSV = 5000-20000\text{ h}^{-1}$$

46 SYNTHESIS OF SUPPORTED AMINE BORANE AND STUDIES OF ITS THERMAL DECOMPOSITION

Синтез нанесенного амминборана и изучение его термического разложения

V.I. Simagina

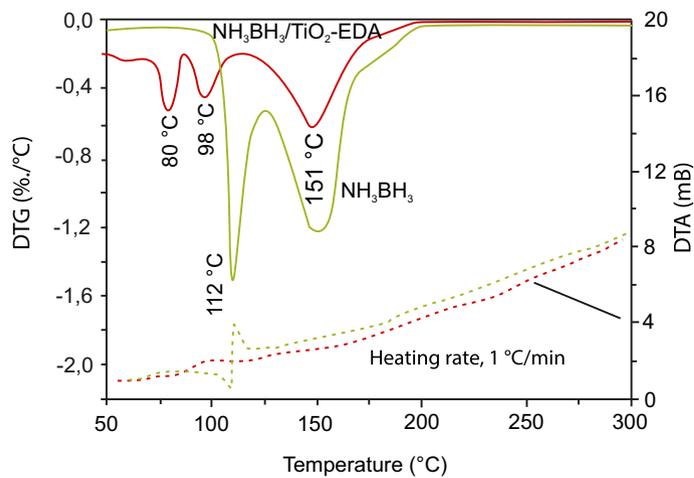
A general method for synthesis of amine borane was developed to provide a high mobility of hydrogen at temperatures below 100 °C.

IR spectroscopy was used to show that supporting of NH_3BH_3 from EDA onto TiO_2 results in the stabilization of resistant of NH_3BH_3 -EDA to hydrolysis complex, the quantity of adsorbed water being decreased in the supported $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2$ -EDA compositions that prevents the undesirable process of the hydride hydrolyses on preparation and storage.

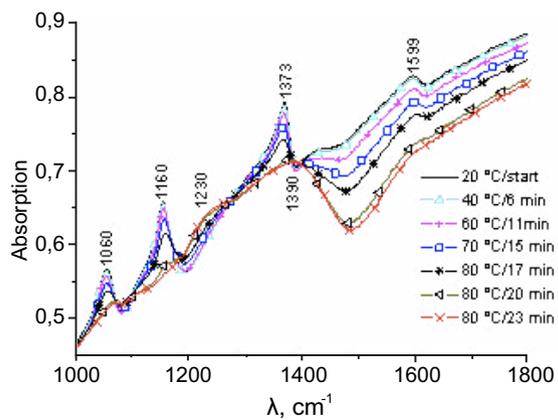
In-situ IR spectroscopic studies revealed and UV-VIS DR data confirm that the destabilization of the amine borane structure is observed on heating and accompanied by the formation of an oxygen-containing boron phase and partial reduction of titanium dioxide.

Разработан универсальный метод синтеза нанесенного амминборана, обеспечивающий высокую подвижность водорода при температурах ниже 100 °C. С помощью ИК спектроскопии показано, что нанесение NH_3BH_3 на TiO_2 из ЭДА приводит к стабилизации на поверхности носителя комплекса NH_3BH_3 -ЭДА, который характеризуется устойчивостью к гидролизу. При этом количество адсорбированной воды в нанесенных $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2$ -ЭДА композициях снижается, что препятствует протеканию нежелательного процесса гидролиза гидрида при приготовлении и хранении образцов.

Методом ИК-спектроскопии in situ выявлено, что дестабилизация структуры амминборана в композиции происходит при нагревании и сопровождается образованием кислородсодержащей фазы бора, а также частичным восстановлением диоксида титана, что подтверждается данными ЭСДО.

Thermal decomposition of $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{TiO}_2\text{-EDA}$ 

IR spectroscopy in-situ



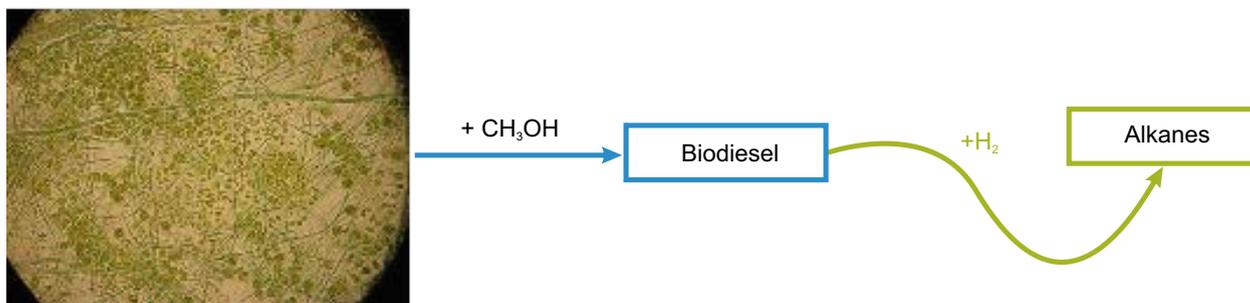
48 STUDIES OF THE PRODUCTION OF LIPIDS BY MICROALGAE

Исследование продукции липидов микроводорослями

K.N. Sorokina

Microalgae strains were studied which would be high-productive to lipids and biomass. A system was developed for effective incorporation of 18s rRNA gene into pUC18-MC plasmid. Its sequencing was determined to identify strains related to *Nannochloris bacillaris*, *Botryococcus sudeticus*, *Chlorella sorokiniana*; a high content of lipids is characteristic of these strains. Ni-based catalysts for hydrougrading of microalgae lipids were developed and tested. NiCu/SiO₂ and NiCuP/SiO₂ catalysts were found the best, the latter being more stable in an acidic medium. Optimal conditions of the hydrougrading were determined.

По направлению изучения условий культивирования и каталитической переработки микроводорослей липидной природы с целью получения биотоплив второго поколения было показано, При поиске высокопродуктивных по липидам и биомассе штаммов микроводорослей была создана система, позволяющая с высокой эффективностью осуществлять встройку гена 18s рРНК в состав плазмиды рUC18-МС. По результатам определения его последовательности были выявлены штаммы, относящиеся к видам *Nannochloris bacillaris*, *Botryococcus sudeticus*, *Chlorella sorokiniana*, отличающихся высоким содержанием липидов. На стадии разработки катализатора гидрооблагораживания липидов микроводорослей проведено тестирование катализаторов на основе никеля. Наилучший результаты показали катализаторы NiCu/SiO₂ и NiCuP/SiO₂, при этом катализатор с добавлением фосфора оказался более стабилен в кислой среде. Определены оптимальные условия гидрооблагораживания.



The lipid production by microalgae was studied including the composition of the lipid fraction of the microalgae. The strain *Chlorella* spp. A1125 was shown to feature the characteristics necessary for their cultivation in a pilot photobioreactor at a comparatively high efficiency for biomass and lipids - 0.081 g/l (23 wt %). High contents of both saturated $C_{16}:0$ (25%) and unsaturated fatty acids $C_{16}:2$ (16%) and $C_{18}:2$ (27%) characteristics of the strain make it applicable for the processes of their generation biofuel production.

Experimental studies of hydrocracking of microalgae (*Botryococcus braunii*) lipid fraction in the presence of catalyst $NiCuP/SiO_2$ at 250 °C and 8.0 MPa H_2 revealed that normal C_{14} - C_{18} alkanes are the products that need isomerization for their application for the biofuel production.

50 CATALYTIC COMBUSTION OF SOLID CARBON-CONTAINING FUEL

Каталитическое сжигание твердых углеродсодержащих топлив

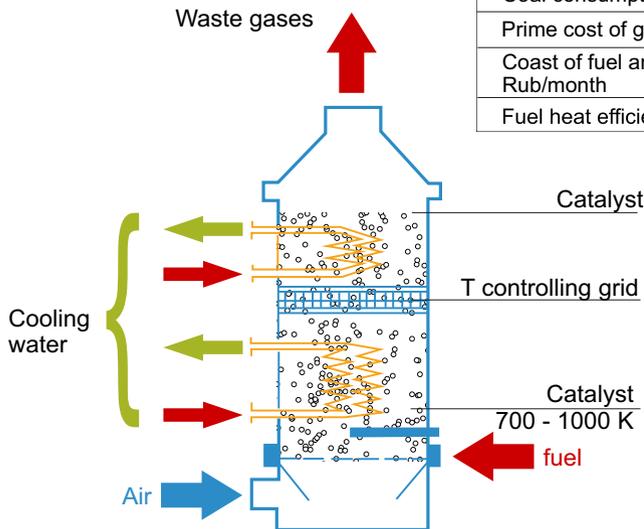
A.D. Simonov

Laboratory and bench studies of the processes of fluidized catalyst bed combustion and gasification of biomass were conducted to develop initial data for construction of semicommercial plant (1.5 t/h expressed as dry sludge) of thermocatalytic oxidation of municipal wastewater sludge from sewage treatment facilities. The proposed method for manufacturing of catalytic nozzles makes it possible to simplify the technology for the nozzle element fabrication, to improve the nozzle mechanical strength at their preserved catalytic activity. The influence of the full oxidation catalyst on the fluidized bed pyrolysis of wood was discovered. Unlike the inert bed, the catalyst provides a considerable decrease in the content of condensed materials (tars, acids gases), as well as a decrease in the contents of CO and methane with the temperature elevation.

По направлению установления закономерностей процессов горения и газификации возобновляемого сырья в кипящем слое катализатора на основании лабораторных и стендовых испытаний по сжиганию биомассы разработаны исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки термокаталитического окисления осадков сточных вод от очистных сооружений канализации мощностью 1,5 т/ч по сухому осадку. Исходные данные согласованы и переданы заказчику ООО «НПО Мостовик», г. Омск. Разработан способ приготовления каталитических насадок, который решает задачу упрощения технологии приготовления элементов насадки, повышения механической прочности насадок с сохранением их высокой каталитической активности. Обнаружено влияние катализатора глубокого окисления веществ на процесс пиролиза древесины в псевдооживленном слое. В отличие от слоя инертного материала в слое катализатора с ростом температуры значительно снижается содержание конденсирующихся веществ (смолы, кислоты), а в неконденсирующихся газах с ростом температуры уменьшается содержание CO и метана.

PARAMETERS OF CHP OPERATION (expresses as for generation of 1 Gcal/h)

| | CHU- 3 | Traditional boiler |
|---|-------------------------|--------------------|
| Coal consumption, t/month | 144 | 302 |
| Prime cost of generation of 1 Gcal, Rub. | 331,5 | 1050 |
| Coast of fuel and energy resources, Rub/month | 174 (with the catalyst) | 323 |
| Fuel heat efficiency, % | 93 | ≈ 45–60 |



Old boiler house

New boiler house
Artyshka-2 Station,
Kemerovo Region)



Six CHP plants (1.0 to 15 Gcal/h) have been constructed in Siberia, Kamchatka and Amur Region for burning of low-quality coal.

OPPORTUNITIES

Caloric power ranges from 0,25 to 12 Gcal/h

Heat utilization efficiency 93 %

Possibility of low-calorific fuel

Content of NO_x , SO_2 , CO in gases <MPL

52 PREPARATION OF HYDROCARBON MIXTURES BY CATALYTIC DEOXYGENATION OF LIQUID PRODUCTS OF BIOMASS PYROLYSIS

Получение углеводородных смесей путем каталитической деоксигенации жидких продуктов пиролиза биомассы

V.A. Yakovlev, S.A. Khromova, M.V. Bykova

In investigating processes for preparation of hydrocarbon mixtures by catalytic deoxygenation of liquid products of biomass pyrolysis or pyrolysis oil (PO), the composition, texture, active components of the initial oxidized, reduced and spent catalyst species were studied using a number of physicochemical methods. Under study was the effect of the active component composition of the nickel-containing catalysts and the support nature on the activity and selectivity to deoxygenation of pyrolysis oil, as well as on the catalyst stability to leaching of the active components and supports during the continuous reaction with PO.

При исследовании получения углеводородных смесей путем каталитической деоксигенации жидких продуктов пиролиза биомассы было проведено исследование состава, текстуры, состояния активного компонента исходных оксидных, восстановленных и отработанных форм используемых катализаторов различными физико-химическими методами. Исследовано влияние состава активного компонента никельсодержащих катализаторов и природы носителей на активность и селективность катализаторов в процессе деоксигенации бионефти, а также на их устойчивость по отношению к выщелачиванию активных компонентов и носителей при длительном проведении реакции с бионефтью.

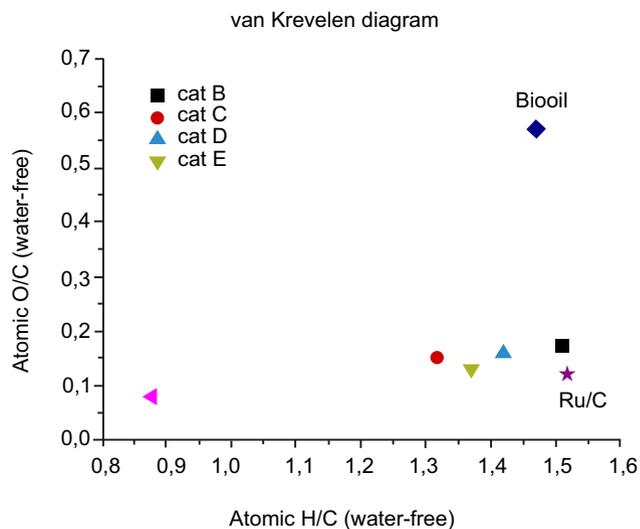
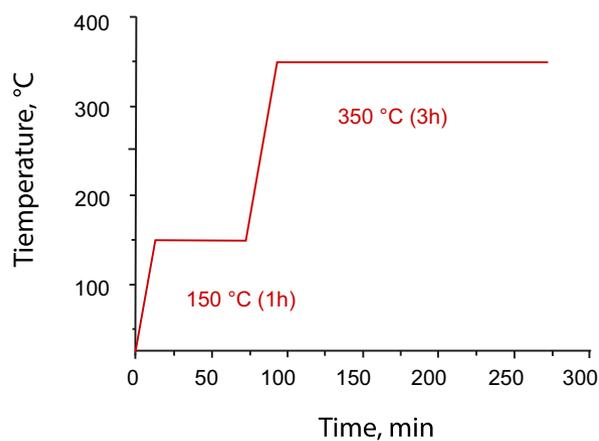
Conditions:

Batch reactor

Cat:PO= 1:20 (wt.)

H₂:PO = 380 (l/kg)

P_{H₂}=12 MPa (25 °C)



| Catalyst | Active Metal (Wt. %) | Support |
|----------|----------------------|--|
| Cat B | Ni 58 Pd 0.7 | SiO ₂ |
| Cat C | Ni 29 Cu 3.7 | SiO ₂ (34)+ kaolin (25) |
| Cat D | Ni 58 Cu 7 | SiO ₂ |
| Cat E | Ni 36.5 Cu 2.3 | SiO ₂ (13) + ZrO ₂ (37) + La ₂ O ₃ (0,9) |

Sol-gel catalysts with the high Ni content are comparable in their activity with the noble metal containing catalysts.





PROJECTS

| | |
|--|----|
| Development and application of up-to-date physical methods,including in situ methods, for atomic and molecular level studies of the structures and properties of catalytic systems | 4 |
| Studies of the structures and compositions of new supported and homogeneous catalysts for homo- and co-polymerization of olefins and of the polymerization mechanisms using physical and kinetic methods. Development of new types of supported single- and multiple site catalysts with controlled kinetic characteristics | 6 |
| Development of scientific basis for creation of new processes for selective synthesis of oxygen-and sulfur-containing organic compounds | 8 |
| Development of highly efficient, environmentally sustainable catalyst systems for chemo-and stereoselective epoxidation of olefins | 10 |
| Application of methods of intensive physicochemical actions (thermal, mechanical, MW etc.) for preparation of oxide and composite catalysts with necessary functional properties for practically important application areas | 12 |
| Development of homogeneous bifunctional metal complex catalysts for low-waste processes of fine synthesis | 14 |
| Development of high-effective methods for synthesis of organic compounds, functional materials and catalysts based on transition metal complexes and ionic liquids | 16 |
| Development of new nanostructured functional materials with required properties including carbon materials, nanostructured catalysts and catalytic coats with high selectivities to processes of chemical synthesis | 18 |
| Ordered macroporous adsorbents and catalysts; new methods for studying mechanisms of reactions of carbon-containing macromolecules | 20 |
| Scientific basis of synthesis of oxide nanomaterials with desired properties and heterogeneous catalysts based thereon | 22 |
| The influence of chemical states of support surfaces and active component dispersion on catalytic properties of supported noble metals in liquid-phase hydrogenation of organic and inorganic substrates | 24 |
| Scientific basis of designing nanocomposite / nanostructured oxide and metal oxide systems for hydrogen energy | 26 |
| ORGANIC CHEMISTRY Synthesis of chiral diamines from levopimaric acid | 28 |
| Synthesis of organic catalysts and ligands for metal complex catalysts for asymmetrical reactions | 30 |
| Nanostructured bifunctional catalysts based on tungsten peroxo complexes | 32 |
| APPLIED CATALYSIS Creation of the innovative plants for production of catalysts for fine hydrotreatment of oil fractions | 34 |
| Technology for manufacturing an improved catalyst for the Klaus process | 36 |

| | |
|---|----|
| Развитие и применение современных физических методов исследования, включая режим in-situ, для изучения строения и свойств каталитических систем на атомно-молекулярном уровне, в том числе при повышенных температурах и давлениях | 4 |
| Исследование структуры и состава новых модификаций нанесённых и гомогенных катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов и механизма полимеризации с использованием физических и специальных кинетических методов. Разработка на этой основе новых типов нанесённых моноцентровых и полицентровых катализаторов с контролируруемыми кинетическими характеристиками | 6 |
| Разработка научных основ для создания новых процессов селективного получения кислород- и серосодержащих органических соединений | 8 |
| Разработка высокоэффективных и экологически безопасных каталитических систем для процессов хемо-и стереоселективного эпексидирования олефинов | 10 |
| Использование методов интенсивного физико-химического воздействия (термического, механического, СВЧ и др.) для приготовления оксидных и композитных катализаторов с необходимыми функциональными свойствами для практически важных областей применения | 12 |
| Разработка гомогенных бифункциональных металлокомплексных катализаторов для малоотходных процессов тонкого органического синтеза | 14 |
| Разработка высокоэффективных методов получения органических соединений, функциональных материалов и катализаторов на основе комплексных соединений переходных металлов и ионных жидкостей | 16 |
| Разработка новых наноструктурированных функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе углеродных материалов, наноструктурированных катализаторов и каталитических покрытий с высокой селективностью для процессов химического синтеза | 18 |
| Структурированные адсорбенты и макропористые катализаторы, новые методы исследований механизмов реакций углеродсодержащих макромолекул | 20 |
| Научные основы синтеза оксидных наноматериалов с заданными свойствами и гетерогенных катализаторов на их основе | 22 |
| Исследование влияния химического состояния поверхности носителей и дисперсности активного компонента на каталитические свойства нанесенных благородных металлов в процессах жидкофазной гидрогенизации органических и неорганических субстратов | 24 |
| Научные основы дизайна нанокомпозитных/наноструктурированных оксидных и металл-оксидных систем для водородной энергетики | 26 |
| Важнейшие результаты в области органической химии Синтез хиральных диаминов из левопимаровой кислоты. | 28 |
| Синтез органических катализаторов и лигандов для металлокомплексных катализаторов асимметрических реакций | 30 |
| Синтез органических катализаторов и лигандов для металлокомплексных катализаторов асимметрических реакций | 32 |
| Прикладные разработки Разработка и создание инновационного производства катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций | 34 |
| Разработка и создание технологии производства усовершенствованного катализатора процесса Клауса | 36 |

4 Development and application of up-to-date physical methods, including in situ methods, for atomic and molecular level studies of the structures and properties of catalytic systems

Развитие и применение современных физических методов исследования, включая режим in-situ, для изучения строения и свойств каталитических систем на атомно-молекулярном уровне, в том числе при повышенных температурах и давлениях

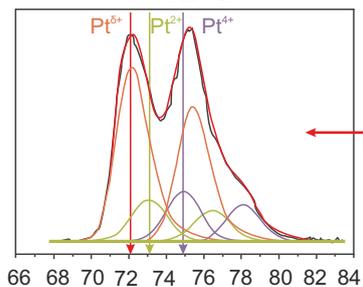
I.P. Prosvirin

For Pt/Al₂O₃ catalysts of the total oxidation of methane, the reaction medium was shown to induce the partial reduction of platinum oxide species and the partial oxidation of metallic platinum to give a new platinum state Pt^{δ+} with the binding energy of 72.0 ± 0.1 eV. As detected by in situ XPS, this state is formed under the reaction conditions irrespectively of the initial chemical state (Pt⁴⁺, Pt²⁺, and/or Pt⁰) of the active component of the catalysts. This state is highly dispersed particles of partially oxidized metallic platinum, which are supposed to be responsible for the catalyst activity in the total oxidation of methane. The catalytic activity correlates well with the amount of Pt^{δ+}, which in turn depends on both the size of Pt particles and the initial oxidation state of platinum.

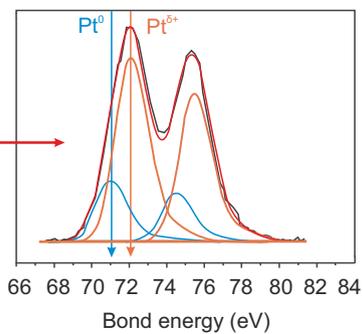
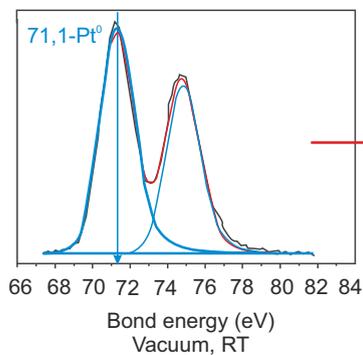
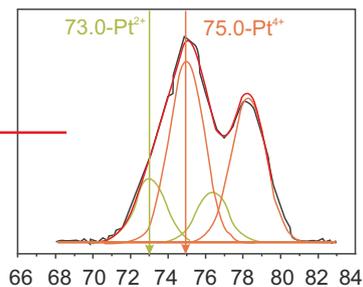
Показано, что для катализаторов Pt/Al₂O₃ полного окисления метана реакционная среда приводит к частичному восстановлению оксидных форм платины, а металлическую Pt – к частичному окислению: при этом формируется новое состояние Pt^{δ+}, которое характеризуется значением энергии связи 72.0±0.1 eV. Таким образом, независимо от начального химического состояния активного компонента в алюмоплатиновых образцах – Pt⁴⁺, Pt²⁺ и/или Pt⁰, в условиях реакции формируется новая форма платины Pt^{δ+}, проявляющаяся в спектрах РФЭС, которая представляет собой частично окисленную высокодисперсную металлическую платину, и, по-видимому, определяет активность катализатора в полном окислении метана. Содержание Pt^{δ+} хорошо коррелирует с каталитической активностью образца; доля платины в этом состоянии определяется размером частиц платины и ее исходным зарядовым состоянием.

Chemical state of the active component
in Pt/Al₂O₃ catalysts changes
in the course of the reaction

P(CH₄) = 0.01 mbar; P(O₂) = 0.1 mbar
T = 430 °C



PtO₂/Al₂O₃ – 1.5 nm



A new platinum state (Pt^{δ+}) with the bond energy of 72±0.1 eV is generated under the action of the reaction medium

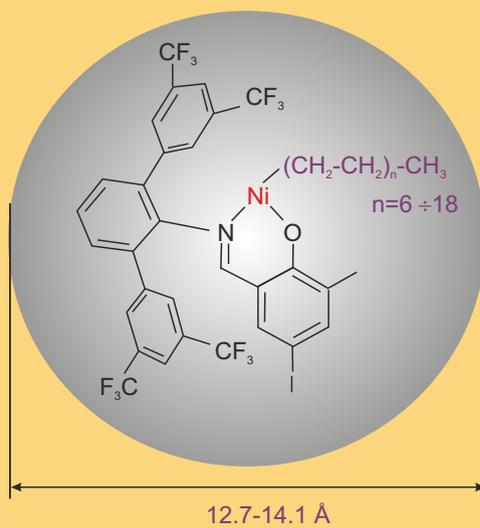
6 Studies of the structures and compositions of new supported and homogeneous catalysts for homo- and co-polymerization of olefins and of the polymerization mechanisms using physical and kinetic methods. Development of new types of supported single- and multiple site catalysts with controlled kinetic characteristics

Исследование структуры и состава новых модификаций нанесённых и гомогенных катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов и механизма полимеризации с использованием физических и специальных кинетических методов. Разработка на этой основе новых типов нанесённых моноцентровых и полицентровых катализаторов с контролируемыми кинетическими характеристиками

E.P. Talsi, I.E. Soshnikov, N.V. Semikolenova, K. P. Bryliakov, V.A. Zakharov

Post-metallocene catalytic systems for olefin polymerization were studied using NMR spectroscopy with isotope-labeled reagents; for the first time, the true active centers of polymerization on Ni catalysts – polymeryl species $[\text{LNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-CH}_3]$ ($n = 6 \div 18$)-were detected and characterized. PFGSE NMR was used to evaluate the diffusion coefficients of the polymeryl species in toluene and their size (hydrodynamic radii). The major chain termination and catalyst deactivation pathways were identified.

Впервые для пост-металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов зафиксированы и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии с применением изотопно-меченных реагентов истинные активные центры полимеризации – «полимерильные» частицы $[\text{LNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-CH}_3]$ ($n = 6 \div 18$) с растущей полимерной цепью. С использованием импульсных градиентов магнитного поля оценены коэффициенты диффузии полимерильных частиц в толуоле, оценен их размер (гидродинамический радиус), установлены основные процессы обрыва цепи и пути необратимой дезактивации активных центров.



8 Development of scientific basis for creation of new processes for selective synthesis of oxygen- and sulfur-containing organic compounds

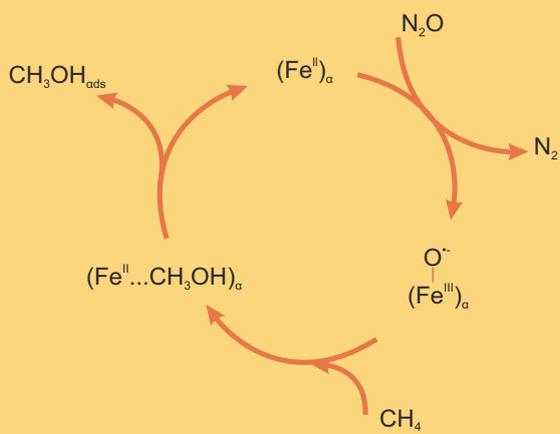
Разработка научных основ для создания новых процессов селективного получения кислород- и серосодержащих органических соединений

E.V. Starokon¹, M.V. Parfenov, S.S. Arzumanov, L.V. Piriutko, A.G. Stepanov, G.I. Panov

The reaction of methane oxidation by nitrous oxide over FeZSM-5 zeolite with a high concentration of α -sites (100 $\mu\text{mol/g}$) was studied at 160 °C. The reaction stoichiometry was shown to be $\text{CH}_4 : \text{N}_2\text{O} = 1:1$. The reaction proceeds via intermediate formation of α -oxygen, ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}^-$), which interacts with methane to produce directly methanol. Spillover of methanol from α -sites liberates them for further events of α -oxygen deposition and methane oxidation to methanol. Such a surface reaction running with a turnover number greater than 1 but without product desorption into the gas phase can be called "quasicatalytic" and, probably, is observed for the first time. The existence of the quasicatalytic reaction mode at lower (pre-catalytic) temperatures is assumed to be a rather common phenomenon in heterogeneous catalysis. The investigation of this phenomenon may provide a deeper insight into the mechanism of catalytic reactions.

Исследована реакция окисления метана закисью азота при 160 °C на цеолите FeZSM-5 с повышенной концентрацией α -центров (100 мкмоль/г). Реакция имеет стехиометрию $\text{CH}_4 : \text{N}_2\text{O} = 1:1$ и протекает через промежуточную посадку α -кислорода из N_2O , приводя к непосредственному образованию метанола. Благодаря миграции метанола, α -центры в этих условиях, в отличие от комнатной температуры, функционируют в каталитическом режиме, совершая по несколько актов посадки (O)_s и последующего окисления CH_4 . Такая поверхностная реакция с числом оборотов больше 1, но без десорбции продуктов в газовую фазу, вероятно, наблюдается впервые и может быть названа квазикаталитической. Существование квазикаталитического режима реакции в области пониженных (предкаталитических) температур может оказаться весьма распространенным явлением, способствующим более глубокому пониманию механизма катализа.

FeZSM-5
160 °C
TON=3.6 (19 4)



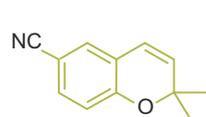
10 Development of highly efficient, environmentally sustainable catalyst systems for chemo- and stereoselective epoxidation of olefins

Разработка высокоэффективных и экологически безопасных каталитических систем для процессов хемо- и стереоселективного эпоксицирования олефинов

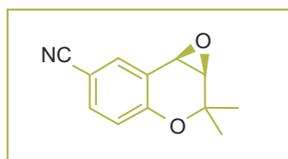
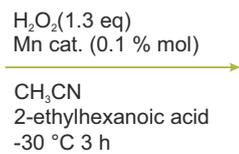
R.B. Ottenbahr, O.Yu. Liakin, K. P. Bryliakov

A series of new chiral complexes of manganese with aminopyridine type ligands have been synthesized that can catalyze the enantioselective epoxidation of electron-deficient olefins with hydrogen peroxide. The catalysts demonstrate previously unachievable levels of chemoselectivity (up to 100 %), enantioselectivity (up to 99 ee %) and efficiency (TN up to 8600); they can be used for synthesis of biologically active compounds and their precursors.

Синтезирован ряд новых хиральных комплексов марганца с лигандами аминопиридинового типа, способных катализировать энантиоселективное эпоксицирование электронодефицитных алкенов пероксидом водорода. Катализаторы демонстрируют недостижимые ранее величины активности (до 100%), энантиоселективности (до 99 % ee) и производительности (до 8600 TN) и могут быть использованы для асимметрического синтеза биологически активных соединений и их предшественников.



2,2-dimethyl-2H-
chromen-6-carbonitrile



(3R, 4R)-epoxide

100 % outlet
99 % ee
leucromakalim
antiischemic precursor



Mn cat: Mn-dpn

12

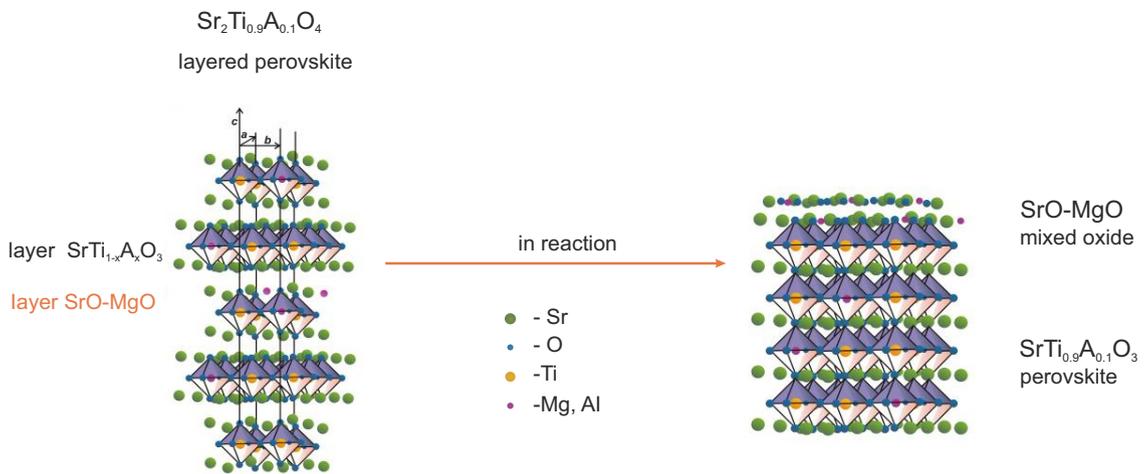
Application of methods of intensive physicochemical actions (thermal, mechanical, MW etc.) for preparation of oxide and composite catalysts with necessary functional properties for practically important application areas

Использование методов интенсивного физико-химического воздействия (термического, механического, СВЧ и др.) для приготовления оксидных и композитных катализаторов с необходимыми функциональными свойствами для практически важных областей применения

D.V. Ivanov, E.Yu. Gerasimov, L.A. Isupova

Strontium titanates including the ones modified with Al, Mg, Pb, Ba cations, with the perovskite and layered perovskite structures were prepared using mechanochemical methods. The high activity of Mg- and Al-substituted strontium titanates to oxidative dimerization of methane (yield of C₂ as high as 25 % at the selectivity of 66 %) was demonstrated for the first time and accounted for by the formation of the active phase of mixed SrO-MgO oxide on the particle surface in the course of the reaction.

С использованием механохимического метода приготовлены титанаты стронция, в том числе модифицированные катионами Al, Mg, Pb, Ba, со структурами перовскита и слоистого перовскита. Впервые показана высокая активность Mg и Al – замещенных титанатов стронция в окислительной димеризации метана (выход C₂ до 25 % при селективности 66 %), которая обусловлена формированием активной фазы смешанного оксида SrO-MgO на поверхности частиц в процессе протекания реакции.



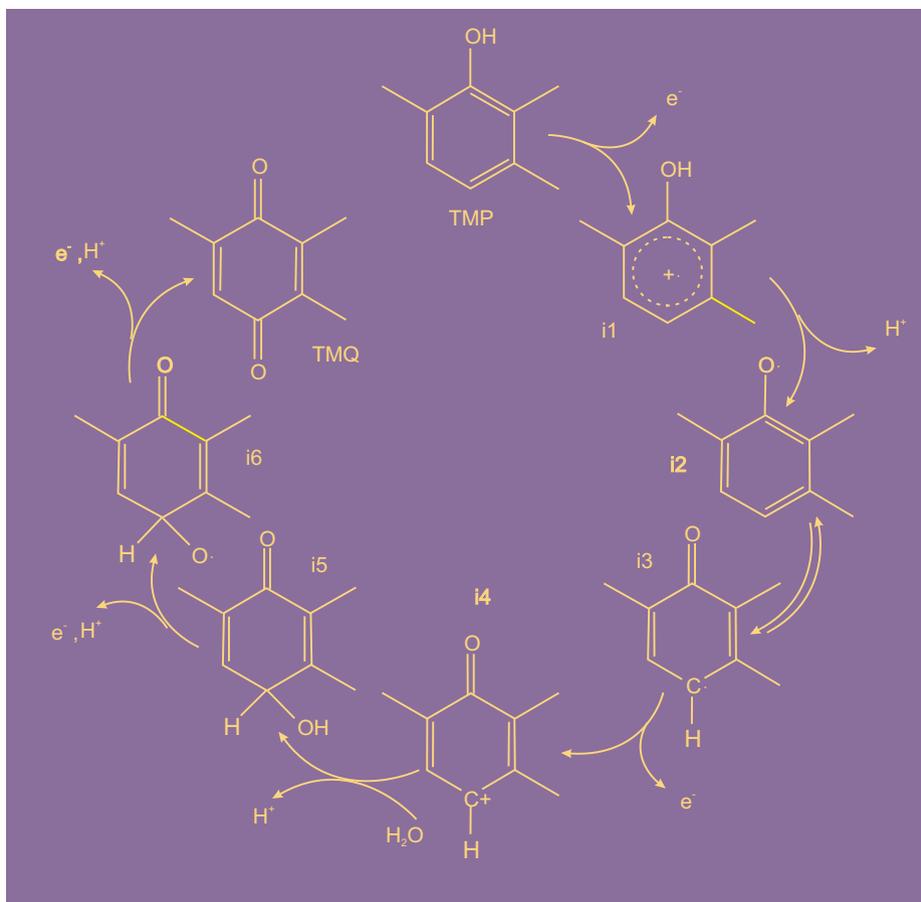
14 Development of homogeneous bifunctional metal complex catalysts for low-waste processes of fine synthesis

Разработка гомогенных бифункциональных металлокомплексных катализаторов для малоотходных процессов тонкого органического синтеза

Z.V. Pai, E.G. Zhizhina, L.L. Gogin, V.F. Odyakov, Yu.A. Rodikova

Two modified (non-Keggin) high-vanadium solutions of Mo-V-P heteropoly acids (HPA) of the total compositions $H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$ and $H_{17}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ were used for revising the mechanism of oxidation of 2,3,6-trimethylphenol (TMP) to trimethyl-1,4-benzoquinone (TMQ) in the two-phase system (aqueous HPA solution + the solution of TMP and reaction products in an organic solvent). While HPA is a one-electron oxidant, the TMP to TMQ oxidation proceeds through a number of elementary steps including the successive abstraction of two protons and four electrons from the TMP molecule and hydrolysis of the intermediate carbocation. Radicals of several types (i2, i3, i6) are formed during the transformation processes; if the rate of electron transfer to HPA is not high enough, these radicals can recombine or react with non-radical species to form high-molecular side products (tars). Experimentally, the rate of the side process can be minimized using high-vanadium HPA with a high redox potential (E). The process conditions of TMP to TMQ oxidation were optimized to establish that $S > 98\%$ was only attainable when E of the HPA solution was maintained at above 0.85 V (relative to NHE) during all the reaction.

При использовании двух высокованадиевых модифицированных (некеггиновских) растворов Мо-V-P гетерополикислот (ГПК) брутто-составов $H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$ и $H_{17}P_3Mo_{16}V_{12}O_{94}$ уточнен механизм окисления 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) в триметил-1,4-бензохинон (ТМХ) в двухфазной системе (водный раствор ГПК + раствор ТМФ и продуктов реакции в органическом растворителе). С учетом того, что ГПК является одноэлектронным окислителем, окисление ТМФ в ТМХ протекает через ряд элементарных стадий, включающих последовательный отрыв 2-х протонов и 4-х электронов от молекулы ТМФ с гидролизом промежуточного карбокатиона. Так как в процессе превращения образуется несколько типов радикалов (i2, i3, i6), они при недостаточно быстрой передаче электронов на ГПК могут рекомбинировать или вступать в реакции с нерадикальными частицами, образуя высокомолекулярные побочные продукты (смолы). Экспериментально установлено, что скорость побочного процесса можно минимизировать при использовании высокованадиевых ГПК с высоким редокс-потенциалом (E). При оптимизации условий проведения окисления ТМФ в ТМХ было установлено, что $S > 98\%$ можно получить только в том случае, если значение E раствора ГПК в ходе всей реакции остается выше 0,85 В (относительно НВЭ).



16

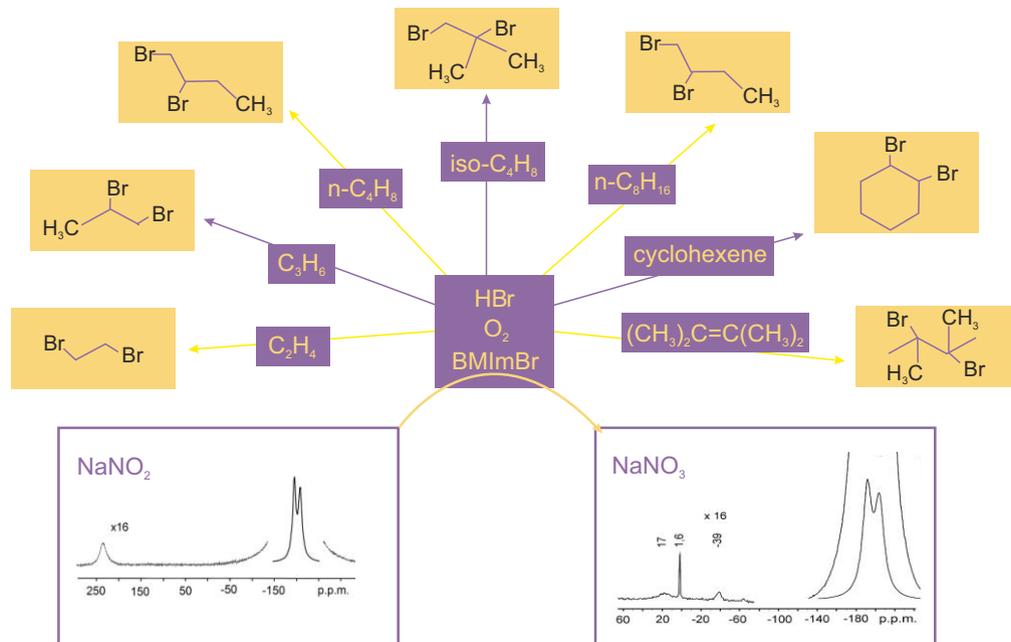
Development of high-effective methods for synthesis of organic compounds, functional materials and catalysts based on transition metal complexes and ionic liquids

Разработка высокоэффективных методов получения органических соединений, функциональных материалов и катализаторов на основе комплексных соединений переходных металлов и ионных жидкостей

N.I. Kuznetsova

Bromination of light alkenes was achieved using a nitrite catalyst in a liquid ionic medium. The alkene bromination in a BMImBr solution containing HBr, NaNO₂ and water (9–30 %) was observed to produce dibromoalkanes at a high selectivity. There are two stages of the reaction of oxidative bromination: NO_x-catalyzed oxidation of HBr to Br₂ with oxygen and bromination of the alkene. Both stages go at close rates and can be conducted simultaneously or successively (the complete oxidation of Br – and accumulation of Br₂, then the reaction with the alkene). ¹⁴N NMR studies of the NaNO₂ catalyst under the conditions of oxidative bromination revealed that the main reason for the catalyst deactivation is oxidation of nitrogen oxides NO_x to nitrate ions (δ = 0 ppm) in the absence or high conversion of the substrate. Another reason may be involvement of the catalyst into nitration of reactive substrates, e.g. tetramethylethylene.

В данной работе впервые проведено бромирование легких алкенов с использованием нитритного катализатора в среде ионных жидкостей. Было обнаружено, что при бромировании алкенов в растворе BMImBr, содержащем HBr, NaNO₂ и 9 – 30 % воды, с высокой селективностью образуются дибромалканы. Реакция окислительного бромирования включает две стадии: окисление HBr до Br₂ кислородом, катализируемое NO_x, и бромирование олефина. Обе стадии протекают с близкими скоростями и могут проводиться как совместно, так и последовательно: вначале полное окисление Br- и накопление Br₂, а затем реакция с алкеном. В результате изучения превращения катализатора NaNO₂ в условиях реакции окислительного бромирования с помощью спектроскопии ЯМР ¹⁴N ЯМР было установлено, что окисление оксидов азота NO_x до нитрат ионов (δ = 0 м.д.) при отсутствии или высокой конверсии субстрата является основной причиной дезактивации нитритного катализатора. Другой причиной может быть вовлечение катализатора в нитрование реакционноспособных субстратов, таких как тетраметилэтилен.



18

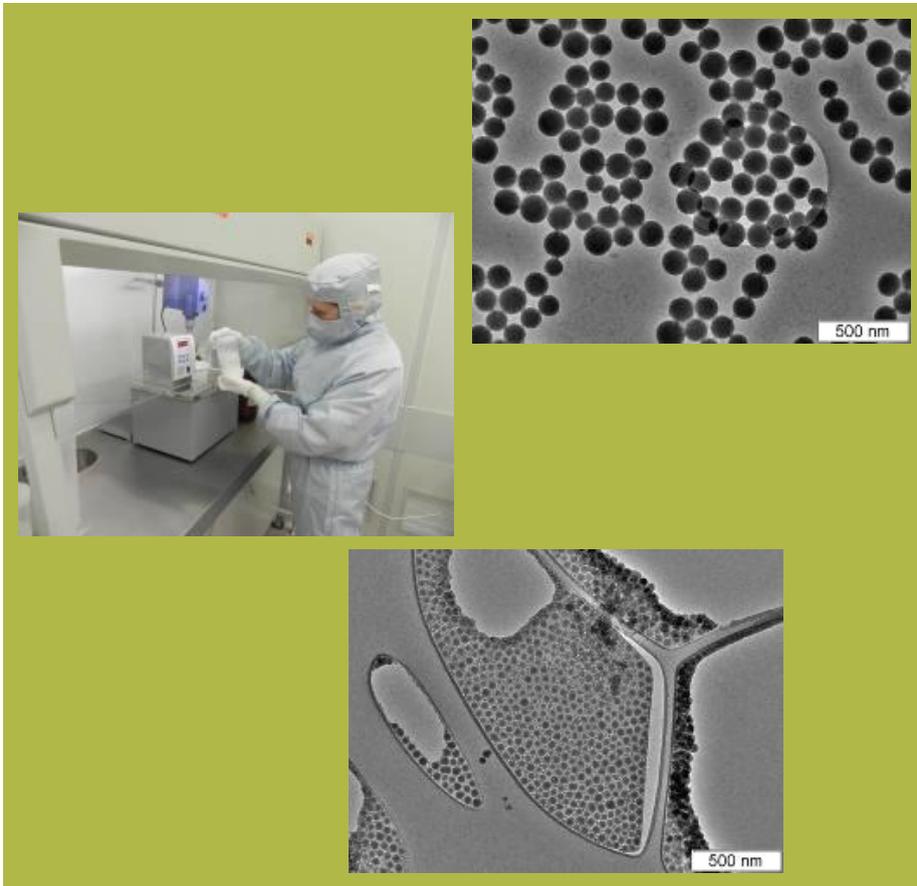
Development of new nanostructured functional materials with required properties including carbon materials, nanostructured catalysts and catalytic coats with high selectivities to processes of chemical synthesis

Разработка новых наноструктурированных функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе углеродных материалов, наноструктурированных катализаторов и каталитических покрытий с высокой селективностью для процессов химического синтеза

Z.R. Ismagilov, S.V.Lazareva

Basic methods are developed for synthesis of silica sols with particles of 150 to 20 nm in size and SiO_2 content up to 20 wt %. The methods are based on hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in ethanol media followed by condensation/polymerization and concentration. Experimental studies showed that the particle size and stability of the silica sols depend on the process temperature, quantity ratios of initial reactants and the catalyst, pH of the reaction mixture, reactant feed rate and process time.

Разработаны базовые методики синтеза силиказолей с размерами частиц от 150 до 20 нм и содержанием SiO_2 до 20 % масс. В качестве основы синтеза силиказолей принята реакция гидролиза тетраэтоксисилана в среде этанола с последующими конденсацией/полимеризацией и концентрированием. В результате проведённых исследований показано, что размер частиц и стабильность силиказолей зависит от температуры проведения синтеза, соотношения количества исходных реагентов и катализатора, pH реакционной смеси, скорости ввода реагента и времени проведения синтеза.



20 Ordered macroporous adsorbents and catalysts; new methods for studying mechanisms of reactions of carbon-containing macromolecules

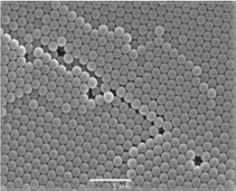
Структурированные адсорбенты и макропористые катализаторы, новые методы исследований механизмов реакций углеродсодержащих макромолекул

K.A. Sashkina, V.S. Semeikina, V.S. Labko, N.A. Rudina, E.V. Parkhomchuk, V.N. Parmon

New methods for catalyst preparation, based on Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , as well as crystalline aluminosilicates and ferrosilicates with spatially organized meso- and macroporous structure, were developed using polystyrene microspheres. As a result the controllable texture of the material (required pore size distribution and regular pore structure over a wide size range – from angstroms to millimeters, desired surface composition and chemical properties) was obtained. The synthesized materials provide an increased efficiency of catalytic reactions involving macromolecules, such as hydrotreatment of heavy oil and complete oxidation of high-molecular weight compounds.

Разработаны методы приготовления катализаторов на основе неорганических носителей, в том числе Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , а также кристаллических алюмосиликатов и железосиликатов, с пространственно организованной структурой мезо- и макропор с использованием полистирольных сфер. Это позволяет получать контролируемую текстуру материала: заданное распределение пор по размерам и регулярную структуру пор в широком диапазоне – от ангстрем до мм, с заданным составом и химическими свойствами поверхности. Получаемые материалы увеличивают эффективность таких каталитических реакций с участием макромолекул, как гидропереработка тяжелой нефти и полное окисление высокомолекулярных соединений.

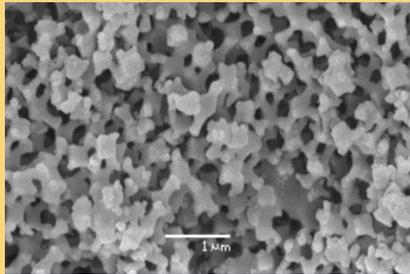
PS templant



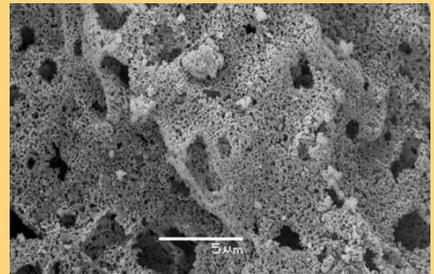
+

Link- precursor

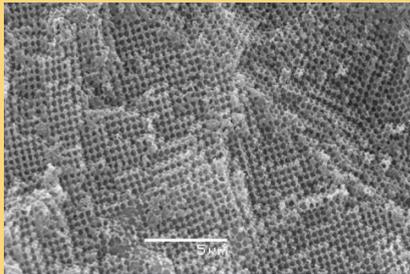
templantny FeZSM-5 - sewage treatment



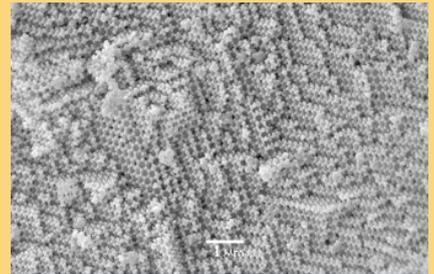
templantny SiO₂ - chromatography



New catalysts and sorbents



templantny Al₂O₃ - hydrotreating heavy oil



templantny ZrO₂ - cellulose hydrolysis

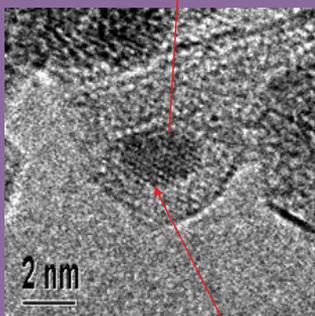
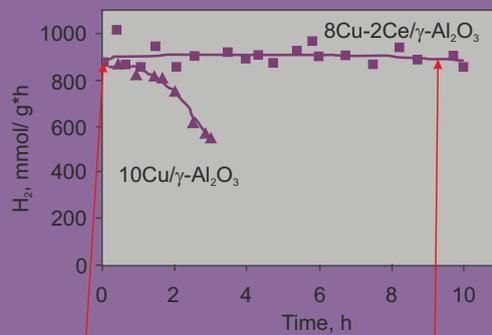
22 Scientific basis of synthesis of oxide nanomaterials with desired properties and heterogeneous catalysts based thereon

Научные основы синтеза оксидных наноматериалов с заданными свойствами и гетерогенных катализаторов на их основе

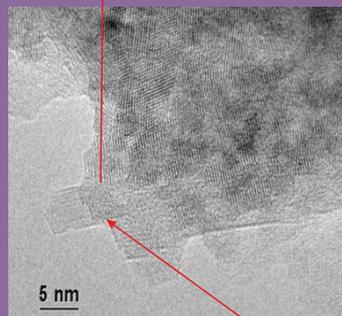
G.G. Volkova

The phase composition of catalysts $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for dimethyl ether (DME) steam reforming to hydrogen-rich gas was studied to show that there are three phases: CuO , $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2.5}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The copper oxide particles change from 2–5 nm to 500 nm in size with time-on-stream, the solid solution $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2.5}$ being unchanged and equal to 3–5 nm in size. The activity of $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts was established to depend on the presence of copper oxide nanoparticles on the catalyst surface, and the stability to be provided by nanoparticles of solid solution of copper oxide in cerium oxide, $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2.5}$. Thus, the maximal activity and stability of $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the DME steam reforming is provided by the structure and particle size of the oxide centers.

Показано, что фазовый состав $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов реакции паровой конверсии диметилового эфира в водородсодержащий газ включает в себя три фазы: CuO , $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2.5}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Размер частиц оксида меди изменяется от 2-4 нм до 500 нм в ходе реакции, а размер частиц твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2.5}$ остается неизменным и составляет 3-5 нм. Установлено, что активность $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов определяется присутствием на их поверхности наночастиц оксида меди, в то время как стабильность обеспечивают наночастицы твердого раствора оксида меди в оксиде церия $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2.5}$. Таким образом, максимальная активность и стабильность $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции паровой конверсии ДМЭ в водородсодержащий газ обеспечивается структурой оксидных центров и размером их частиц.



Nanoparticles CuO provide the catalyst activity



Nanoparticles Cu_xCe_{1-x}O_{2-δ} are responsible for the catalyst stability

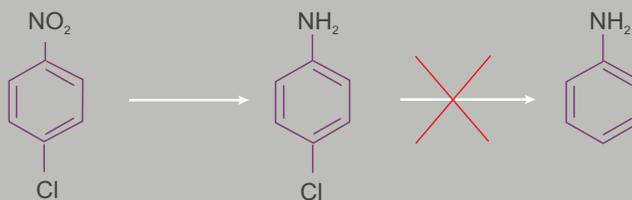
Исследование влияния химического состояния поверхности носителей и дисперсности активного компонента на каталитические свойства нанесенных благородных металлов в процессах жидкофазной гидрогенизации органических и неорганических субстратов

R.I. Kvon

Alumina (and δ modifications) supported Au and Ag catalysts as well as Au/C catalysts were synthesized achieving the average metal particles size of 3 nm or larger. Gold catalysts exhibited much better activity in hydrogenation of n-chloronitrobenzene (CNB) when alumina rather than carbon is used as the support. The reaction conditions (solvent nature, temperature) were established to affect the activity, selectivity and stability of Au/Al₂O₃ in selective hydrogenation of n-CNB. The most probable reasons for decreasing the gold catalyst activity are the blocking of the active centers by n-chloronitrosobenzene intermediate and the sintering of gold nanoparticles. It was shown for the first time that n-chloroaniline could be selectively synthesized via hydrogenation of n-CNB with gaseous hydrogen over the nanostructured Au-containing catalyst in a continuous mode flow reactor.

Приготовлены нанесённые Au/ δ -Al₂O₃, Au/ γ -Al₂O₃, Au/C, Ag/ δ -Al₂O₃ катализаторы со средним размером частиц менее 3 нм, предложены способы синтеза серий Au- и Ag- содержащих катализаторов с более крупными частицами металлов. Показано, что катализаторы Au/ δ -Al₂O₃, Au/ γ -Al₂O₃ проявляют значительно более высокую активность в реакции гидрирования n-ХНБ по сравнению с катализаторами на углеродных носителях. Установлено, что условия проведения реакции (природа растворителя, температура) влияют на активность, селективность и стабильность Au/Al₂O₃ катализаторов в реакции хемоселективного гидрирования n-ХНБ. Наиболее вероятными причинами снижения активности катализаторов Au/Al₂O₃ в реакции гидрирования n-ХНБ являются прочная адсорбция на активных центрах n-ХНЗБ, образующегося в реакции, и увеличение размера наночастиц золота. Впервые показано, что использование Au-содержащего наноструктурированного катализатора позволяет синтезировать n-ХА путем хемоселективного гидрирования n-ХНБ газообразным водородом в непрерывном режиме в проточном реакторе с селективностью, близкой к 100 %.

| | |
|---------------------------|------------------------------------|
| Catalyst: | Au /Al ₂ O ₃ |
| Au, mass. % | 2.0 0.1 |
| Particle size, nm(PEM) | 2.2 0.4 |
| After reaction 110 °C, nm | 2.9 0.8 |



26 Scientific basis of designing nanocomposite / nanostructured oxide and metal oxide systems for hydrogen energy

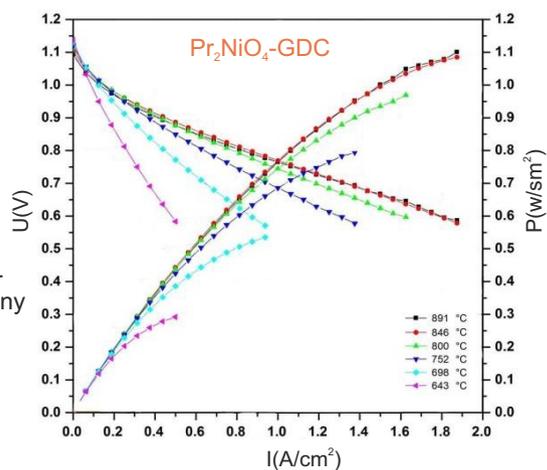
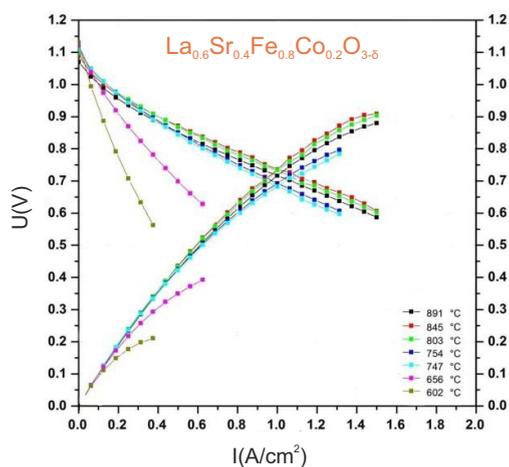
Научные основы дизайна нанокompозитных/наноструктурированных оксидных и металл-оксидных систем для водородной энергетики

V.A. Sadykov

Cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells were developed based on perovskite-like oxides $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2NiO_4 and doped cerium dioxide. The high oxygen mobility in the materials is provided by disordering of domains of co-existing phases due to cation redistribution between them. The cathodes were tested in thin film fuel cells and demonstrated a higher power density in the intermediate temperature range than that of the standard cathode material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. The absence of alkaline earth cation dopants in the cathode composition prevents the formation of surface carbonates through the interaction with CO_2 in air, thus ensuring stability to degradation of fuel cell performance caused by this reaction.

На основе перовскитоподобных оксидов $\text{PrNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, Pr_2NiO_4 и допированного диоксида церия созданы нанокompозитные катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, обладающие высокой подвижностью кислорода за счет разупорядоченности доменов сосуществующих фаз вследствие перераспределения между ними катионов. Испытания тонкопленочных топливных элементов с такими катодами показали их высокую удельную мощность в области средних температур, превышающую значения для стандартного катодного материала $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Отсутствие в их составе допирующих щелочноземельных катионов обеспечивает устойчивость к дезактивации вследствие образования поверхностных карбонатов при взаимодействии с примесью CO_2 в воздухе.

Current-voltage and power characteristics of the thin film SOFC cathode /YDC/YSZ/NiO, YSZ, working area 16 cm²



Z.V. Paj, T.B. Khlebnikova, V.N. Konev, E.V. Lebedeva

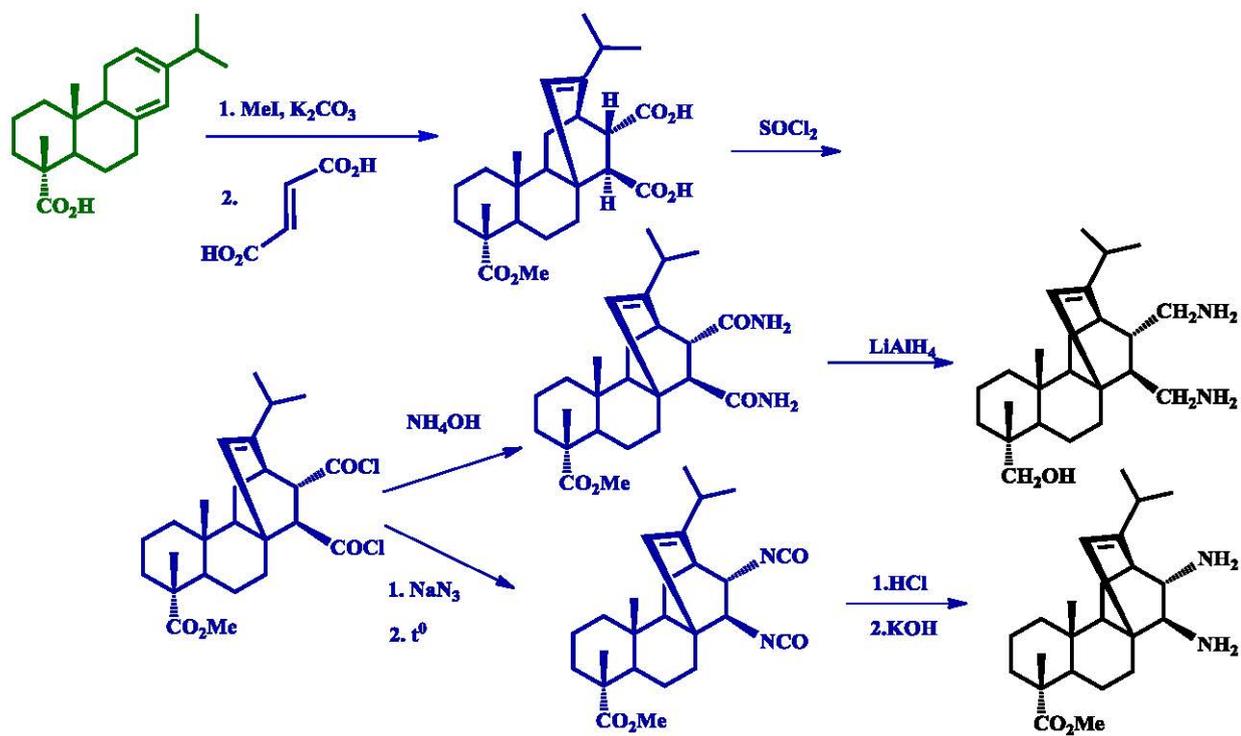
Convenient stereoselective methods for functionalization of levopimaric acid to obtain chiral compounds with two heteroatom groups were developed and optimized using the ester adduct of levopimaric acid and dienophils with free carboxy-groups. 1,2- and 1,4-diamines were synthesized via the Curtius rearrangement and diamine reduction. In the developed scheme for synthesis of amine from levopimaric acid, the stages of isolation and cleaning of intermediates are skipped to increase the product yield and to reduce the process cost.

(IV Russian-Indian Symp. on Catalysis and Environ. Eng., St. Petersburg, 2013.)

The diamines synthesized from levopimaric acid were used for preparation of azomethins via interaction with a series of aromatic aldehydes. The obtained Schiff's bases were reduced by boron hydride to produce the corresponding secondary diamines. ^1H and ^{13}C NMR, polarimetric, IR and UV spectroscopic data were used for identifying the structures of all the new chiral nitrogen-containing compounds.

(7th World Congress on Oxidation Catalysis, Saint Louis, Missouri, USA, 2013.)

Разработаны и оптимизированы удобные легковоспроизводимые стереоселективные методы функционализации левопимаровой кислоты с получением хиральных соединений с двумя гетероатомными группами. Для этой цели использовали аддукт эфира левопимаровой кислоты и диенофилов со свободными карбоксигруппами. Синтез 1,2- и 1,4- диаминов осуществлен через перегруппировку Курциуса и восстановление диамида. В разработанной схеме синтеза получение амина из левопимаровой кислоты осуществляется без выделения и очистки промежуточных соединений, что обеспечивает высокий выход продукта реакции и уменьшение затрат на проведение процесса. *(IV Russian-Indian Symp. on Catalysis and Environ. Eng., St.Petersburg, 2013.)* Синтезированные из левопимаровой кислоты диамины были использованы для синтеза азометинов путем взаимодействия с серией ароматических альдегидов. Восстановление борогидридом полученных оснований Шиффа привело к синтезу соответствующих вторичных диаминов. Строение всех новых хиральных азотсодержащих соединений было установлено на основании данных ЯМР (^1H , ^{13}C), РСА, поляриметрии, ИК- и УФ-спектроскопии. *(7th World Congress on Oxidation Catalysis, Saint Louis, Missouri, USA, 2013.)*



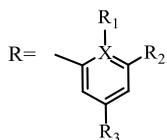
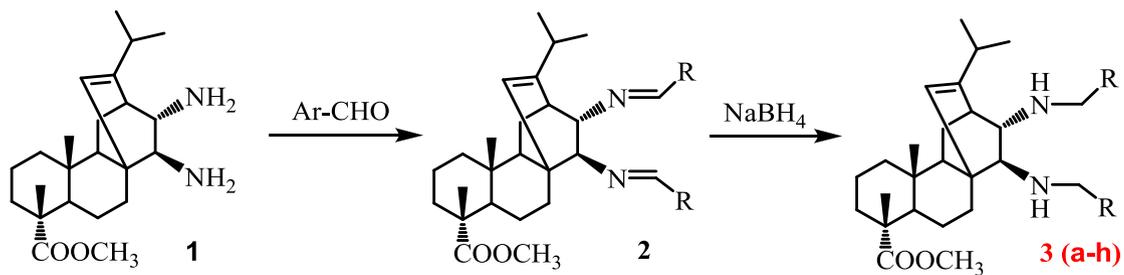
30 Synthesis of organic catalysts and ligands for metal complex catalysts for asymmetrical reactions

Синтез органических катализаторов и лигандов для металлокомплексных катализаторов асимметрических реакций

Z.V. Pai, T.B. Khlebnikova, V.N. Konev, E.V. Lebedeva

Methods for synthesis of catalysts with desired properties were developed based on tungsten peroxy complexes $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ in combination with interphase transfer catalysts used for liquid-phase oxidation of various organic substrates with H_2O_2 . Six samples of new complex metal catalysts $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ were prepared and characterized using IR-, Raman-spectroscopy and elemental analysis. It was established that the desired four-nuclei structure of the tungsten complex is characteristics of the anion of synthesized catalysts $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, where $Q^+ - [(Hex)_4N]^+$, $[BnNPr_3]^+$, $[BnNBu_3]^+$, $[(C_{12}H_{25})Me_3N]^+$, $[(C_{18}H_{39})_2Me_2N]^+$ and $[RBnNMe_2]^+$ (R is C_8H_{17} through $C_{16}H_{33}$) (*J. Mol. Catal. A: Chemical: 2013, V. 366, P. 341–346.*; *Bifunctional Metal Complex Catalysts for the Processes of Fine Organic Synthesis, Chemistry for Sustainable Development (2013) 267-277*

Разработаны методики синтеза катализаторов с заданными свойствами на основе пероксокомплексов вольфрама $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в сочетании с катализаторами межфазного переноса, используемых для реакций жидкофазного окисления H_2O_2 широкого круга органических субстратов. Осуществлена наработка шести образцов новых металлокомплексных катализаторов состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и проведено их исследование методами ИК-, КР-спектроскопии и элементным анализом. Установлено, что анион, синтезированных катализаторов состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где $Q^+ - [(Hex)_4N]^+$, $[BnNPr_3]^+$, $[BnNBu_3]^+$, $[(C_{12}H_{25})Me_3N]^+$, $[(C_{18}H_{39})_2Me_2N]^+$ и $[RBnNMe_2]^+$ (R - от C_8H_{17} до $C_{16}H_{33}$), соответствует заданной структуре четырехъядерного комплекса вольфрама (*J. Mol. Catal. A: Chemical: 2013, V. 366, P. 341–346.*; *Химия в интересах устойчив. развития, 2013, № 3, С. 267-277*).

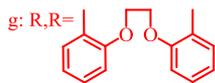
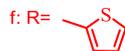
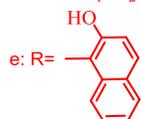


a: $\text{X}=\text{C}$, $\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{OCH}_3$, $\text{R}_3=\text{H}$

b: $\text{X}=\text{C}$, $\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$

c: $\text{X}=\text{C}$, $\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{t-Bu}$

d: $\text{X}=\text{N}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$

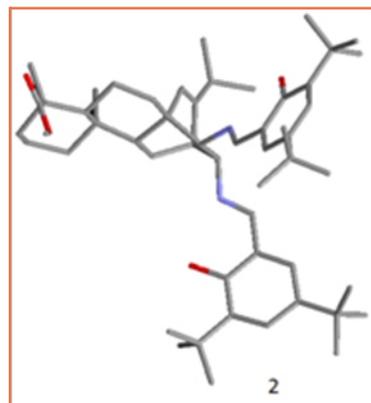
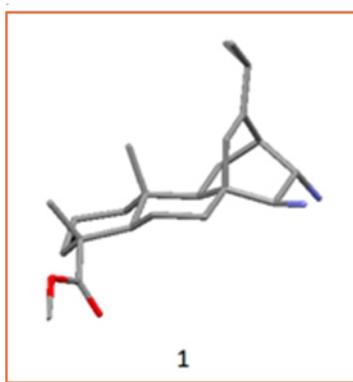


h: $\text{X}=\text{C}$, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$

k: $\text{X}=\text{C}$, $\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{NO}_2$

l: $\text{X}=\text{C}$, $\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{NO}_2$

m: $\text{X}=\text{C}$, $\text{R}_1=\text{OH}$, $\text{R}_2=\text{NO}_2$, $\text{R}_3=\text{H}$



New chirality inducers (from XRD data)

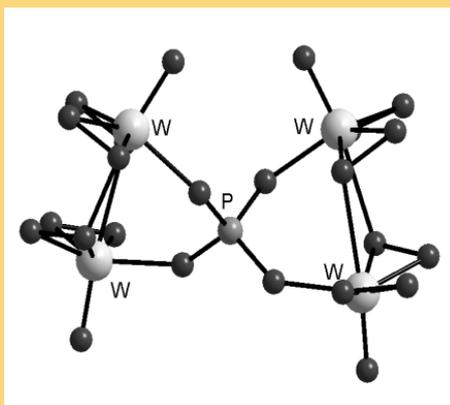
32 Nanostructured bifunctional catalysts based on tungsten peroxo complexes

Синтез органических катализаторов и лигандов для металлокомплексных катализаторов асимметрических реакций

Z.V. Pai, D.I. Kochubey, P.V. Berdnikova, Yu.A. Chesalov, V.V. Kanazhevsky, E.A. Uslamin

Kinetics of the formation of N-oxide of phosphonomethyliminodiacetic acid through catalytic oxidation of phosphonomethyliminodiacetic acid (PIDAA) with hydrogen peroxide was studied. It was shown that the reaction is indeed the first stage of the catalytic process for synthesis of glyphosate, and the catalyst used for oxidation of PIDAA to the N-oxide also catalyzes the rearrangement of the N-oxide to glyphosate. The formation of PIDAA N-oxide is the first order reaction with respect to the catalyst and the substrate. A unique method for IR spectroscopic quantitative analysis of the reaction mixture components was developed. (*Journal of Analytical Chemistry*, 2013, V. 68, № 11, P. 961–964.)

Изучены кинетические закономерности реакции образования N-оксида фосфометилиминодиуксусной кислоты путем каталитического окисления фосфометилиминодиуксусной кислоты (ФИДУК) пероксидом водорода. Подтверждено, что изученная реакция является первой стадией в каталитическом процессе получения глифосата и катализатор, используемый для окисления ФИДУК в ее N-оксид также катализирует перегруппировку N-оксида в глифосат. Показано, что реакция образования N-оксида ФИДУК имеет первый порядок по катализатору и субстрату. Разработана оригинальная методика количественного анализа компонентов реакционной смеси с применением ИК-спектроскопии (*Journal of Analytical Chemistry*, 2013, V. 68, № 11, P.961–964.)



Schematic of the structure of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ anion

Creation of the innovative plants for production of catalysts for fine hydrotreatment of oil fractions

Разработка и создание инновационного производства катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций

O.V. Klimov

A plant (1500 t/y) for manufacturing of catalysts developed by BIC for hydrodesulfurization of oil fractions (diesel fuel and vacuum gasoil) was built-up at the Research and Production Company «Sintez» (Altai Region). There are two technological lines:

- Synthesis of granulated supports;
- Synthesis of impregnated catalysts.

The catalysts with particles of any shape and 1 to 10 mm in size can be produced. Oxides of aluminium, titanium, silicon, as well as aluminosilicates and zeolites are used for preparing granulated supports. The line of synthesis of impregnated catalysts consists of a solution preparation unit and a vacuum unit for impregnation with circulated impregnating solutions. The produced modern high-quality catalysts provide fine hydrotreatment of diesel fuel to meet Euro-5 standards (less than 10 ppm of sulfur) and of vacuum gasoil (200–300 ppm of residual sulfur). These catalysts are superior to the known industrial catalysts.

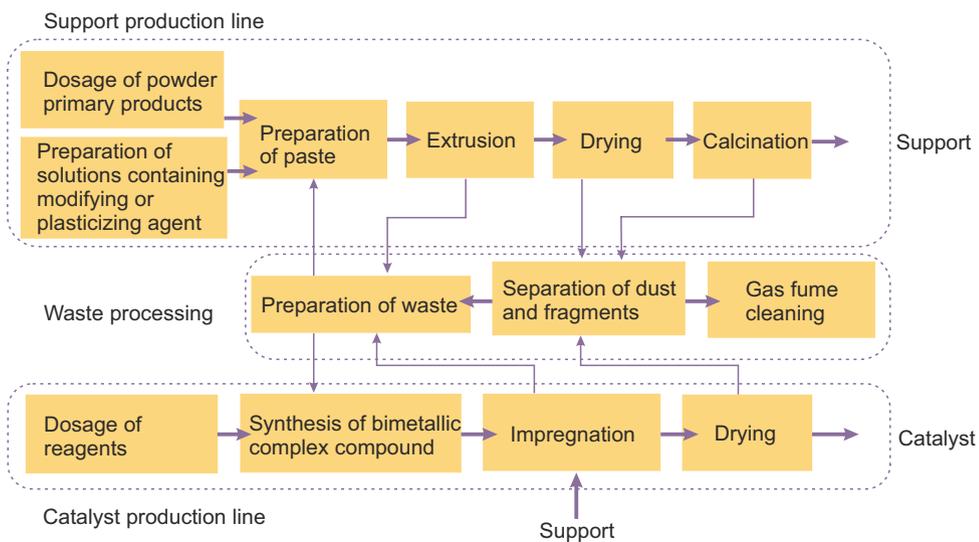
Among the potential customers are the largest oil companies Rosneft, Gazpromneft, Tatneft and others.

На основе исследований и разработок Института катализа СО РАН в ООО «НПК «Синтез» (Алтайский край) создано производство катализаторов гидроочистки от серы нефтяных фракций (дизельного топлива и вакуумного газойля). Мощность производства - 1500 тонн катализаторов в год. Производство включает две технологические линии:

- синтеза гранулированных носителей;
- синтеза пропиточных катализаторов.

Используемое оборудование позволяет производить частицы катализатора любой формы с размером от 1 до 10 мм. В качестве материалов для гранулированных носителей могут быть использованы оксиды алюминия, титана, кремния, а также различные алюмосиликаты и цеолиты. Линия синтеза пропиточных катализаторов включает блок подготовки растворов, вакуумный узел пропитки с циркуляцией пропиточных растворов, что обеспечивает производство высококачественных современных катализаторов гидроочистки.

Созданное производство позволяет выпускать катализаторы глубокой гидроочистки дизельного топлива в соответствии с нормами Евро-5 (менее 10 ppm серы), а так же катализаторы гидроочистки вакуумного газойля до уровня остаточной серы 200-300 ppm, что в 2 раза лучше известных промышленных, включая зарубежные, катализаторов. Потребителями продукции будут являться крупнейшие нефтяные компании: ОАО «Роснефть», ОАО «Газпромнефть», ОАО «Татнефть» и др.



Schematic of the industrial plant



Three-way catalyst for hydrotreatment of vacuum gasoil

36 Technology for manufacturing an improved catalyst for the Klaus process

Разработка и создание технологии производства усовершенствованного катализатора процесса Клауса

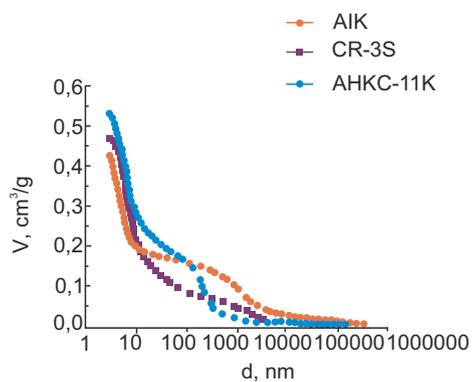
O.N. Kovalenko, P.N. Kalinkin, A.V. Glazyrin, V.V. Danilevich

A new spherical alumina catalyst AC is developed for the Klaus process. The catalyst is superior to the best known analogues in the sulfur yield due to the extended macro- and ultramacropore systems characteristic of it. The catalyst, with its lower bulk weight and high strength, will provide a high degree of sulfur extraction at a lower catalyst weight loading at the gas processing plants of Gazprom Co.

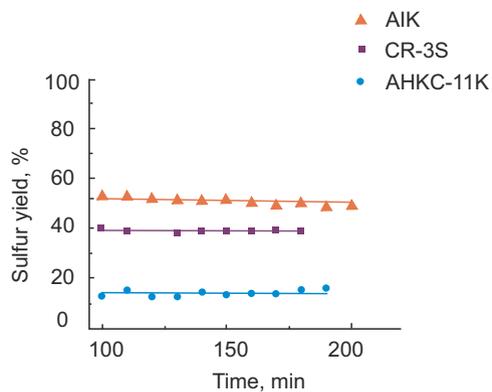
The technology for the catalyst manufacturing was developed by the Institute of Catalysis and implemented at the modernized technological line at the Novomichurinsk Catalyst Plant. The produced pilot batch (180 t) of the new Klaus catalyst was loaded into an industrial reactor of the Gazprom Dobycha Orenburg. The catalyst ensures the theoretically maximal degree of the gas cleaning from sulfur. The new catalyst is planned to be used at the other Gazprom plants in the nearest future.

В Институте катализа СО РАН разработан новый алюмооксидный катализатор процесса Клауса сферической формы с улучшенными характеристиками - АК. Катализатор превосходит лучшие зарубежные и российские аналоги по выходу серы в процессе Клауса на реальном зерне за счет развитой системы макро- и ультрамакропор. Катализатор имеет низкий насыпной вес и высокую прочность. Применение катализатора с пониженной насыпной плотностью позволит при меньшей загрузке катализатора обеспечить высокую степень извлечения серы на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром».

На основе исследований и разработок Института катализа СО РАН в ООО «Новомичуринский катализаторный завод» разработана и освоена технология получения нового катализатора процесса Клауса и модернизирована технологическая линия его получения. Нарботанная опытно-промышленная партия катализатора в количестве 180 тонн в сентябре 2013 г. загружена в промышленную установку на ООО «Газпром добыча Оренбург». Вновьзагруженный катализатор обеспечивает теоретически максимально возможную степень очистки газа от соединений серы. В ближайшее время планируется использование данного катализатора на других заводах ОАО «Газпром».



Comparative textural parameters of the Klaus catalysts



Activity of the Klaus catalysts

The new catalyst for the Klaus process



