

ПРОГРАММА ЕЖЕГОДНОГО КОНКУРСА

Конкурс проводится 13-14 мая 2013 г.

Регламент:

Время для доклада	-	15 минут
Ответы на вопросы	-	10 минут
Время на выступления двух рецензентов	-	7,5+7,5 минут
Обсуждение	-	5 минут

Понедельник, 13 мая, 9:30

**Сергей Евгеньевич Малыхин, А.Ф. Бедило, А.М. Володин,
Р.М. Кенжин, Г.М. Жидомиров**

ОБРАЗОВАНИЕ ИОН-РАДИКАЛОВ КИСЛОРОДА НА
ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ — РОЛЬ ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ
ДИССОЦИАЦИИ ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

***Рецензенты: к.х.н. Староконь Евгений Владимирович
к.х.н. Козлов Денис Владимирович***

Понедельник, 13 мая, 10:15

**Максим Сергеевич Казанцев, М.В. Лузгин, Г.Г. Волкова,
А.Г. Степанов**

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ
МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ТВЕРДЫХ
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ
ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

***Рецензенты: д.х.н. Талзи Евгений Павлович
д.х.н. Колтунов Константин Юрьевич***

Понедельник, 13 мая, 11:00

**Владислав Вацлавович Канажевский, Ю.А. Чесалов,
Н.С. Коцаренко, Д.И. Кочубей**

СТРОЕНИЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ
МЕТАЛЛ-КИСЛОРОДНОГО ОСТОВА СОЕДИНЕНИЙ
ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРАХ

***Рецензенты: д.х.н. Паукишис Евгений Александрович
д.х.н. Адонин Николай Юрьевич***

Понедельник, 13 мая, 11:45

**Дмитрий Антонович Свиницкий, Т.Ю. Кардаш,
О.А. Стонкус, Е.М. Славинская, А.И. Стадниченко,
С.В. Кошечев, А.П. Чупахин*, А.И. Боронин**

**Новосибирский государственный университет*

**НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА МЕДИ (II) В РЕАКЦИИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО**

Рецензенты: *д.х.н. Тихов Сергей Федорович
 д.х.н. Мороз Элла Михайловна*

Понедельник, 13 мая, 12:30

**Валерий Николаевич Снытников, В.И. Авдеев,
С.Е. Малыхин, Т.И. Мищенко, Влад.Н. Снытников,
О.А. Стадниченко, О.П. Стояновская, И.Г. Черных***

**Институт вычислительной математики и математической
геофизики СО РАН, Новосибирск*

**ТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В РЕАКТОРЕ
С ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Рецензенты: *д.т.н. Загоруйко Андрей Николаевич
 к.х.н. Окунев Алексей Григорьевич*

Понедельник, 13 мая, 15:00

В.Ю. Белоцерковская, Елена Юрьевна Яковлева

**НОВЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ -1-ПРОПИНА) И
ПОЛИ(1- ФЕНИЛ -1-ПРОПИНА) ДЛЯ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Рецензенты: *к.х.н. Гордеева Лариса Геннадьевна
 д.х.н. Малахов Владислав Вениаминович*

**Александр Иванович Низовский, М.В. Тренихин*,
А.В. Калинин, А.Н. Шмаков, М.Ю. Смирнов,
Я.В. Зубавичус****

**Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск*

***НИЦ «Курчатовский институт», Москва*

**АКТИВИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ. ОСОБЕННОСТИ
ПОЛУЧЕНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Рецензенты: *д.х.н. Собянин Владимир Александрович
 к.х.н. Комова Оксана Валентиновна*

**Мария Николаевна Тимофеева, S.H. Jhung*, В.Н. Панченко,
Z. Hasan*, И.П. Просвирин, И.В. Делидович, О.П. Таран,
А.Ю. Орлов, И.Е. Сошников**

**Kyungpook National University, Daegu, South Korea*

**НИКЕЛЬФОСФАТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА VSB-5 -
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КАТАЛИЗА**

Рецензенты: *к.х.н. Пархомчук Екатерина Васильевна
 к.х.н. Пирютко Лариса Владимировна*

Вторник, 14 мая, 9:30

Наталия Владимировна Максимчук, О.В. Заломаева,
О.А. Холдеева, И.Д. Иванчикова, И.Ю. Скобелев,
К.А. Коваленко*, А.Н. Шмаков, М.С. Мельгунов,
Ю.А. Чесалов

**Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

**ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ
СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ И
КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ**

Рецензенты: к.х.н. Соболев Владимир Иванович
к.х.н. Нуждин Алексей Леонидович

Вторник, 14 мая, 10:15

Александра Дмитриевна Грекова, Л.Г. Гордеева,
Ж.В. Веселовская, М.М. Токарев, Т.А. Кригер, А.Н. Шмаков,
Ю.И. Аристов

**КОНСТРУИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
«СОЛЬ1/СОЛЬ2/ПОРИСТАЯ МАТРИЦА» С СОРБЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ, АДАПТИРОВАННЫМИ К КОНКРЕТНОМУ
ПРИЛОЖЕНИЮ**

Рецензенты: д.х.н. Гаврилов Владимир Юрьевич
к.х.н. Мельгунов Максим Сергеевич

Вторник, 14 мая, 11:00

**Владимир Ильич Аникеев, Д.А.Степанов, А. Ермакова,
К.П. Волчо***

**Новосибирский Институт органической химии СО РАН,
Новосибирск*

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ-РАСТВОРИТЕЛИ В
РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗА
НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИОДИЗЕЛЬНОГО
ТОПЛИВА. ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО
ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

**Рецензенты: *д.х.н. Адонин Николай Юрьевич*
 *к.х.н. Яшник Светлана Анатольевна***

Вторник, 14 мая, 11:45

Юрий Иванович Бауман, И.В. Мишаков, А.Н. Серкова

**УГЛЕРОДНАЯ ЭРОЗИЯ МАССИВНЫХ МЕТАЛЛОВ И
СПЛАВОВ: ОТ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕНОМЕНА К СОЗДАНИЮ
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

**Рецензенты: *к.х.н. Кузнецов Владимир Львович*
 *д.х.н. Симагина Валентина Ильинична***

Николай Александрович Пахомов, В.В. Молчанов,
Л.А. Исупова, В.В. Данилевич, В.А. Рогов, Т.В. Ларина,
В.И. Зайковский, С.В. Черепанова, А.Н. Саланов,
Н.В. Верниковская, Н.А. Зайцева, О.А. Парахин*,
М.П. Чернов*, В.В. Пестов**

**ООО «НПК «Синтез», Барнаул*

***ООО «Фор-Алюмина», Яровое*

**РАЗРАБОТКА, ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ
ЭКСПЛУАТАЦИИ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО
АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ
C₄-C₅ ПАРАФИНОВ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ**

Рецензенты: д.х.н. Хасин Александр Александрович
(к.х.н. Минюкова Татьяна Петровна)
к.т.н. Чумаченко Виктор Анатольевич

АННОТАЦИИ КОНКУРСНЫХ РАБОТ

ОБРАЗОВАНИЕ ИОН-РАДИКАЛОВ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ — РОЛЬ ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

С.Е. Малыхин, А.Ф. Бедило, А.М. Володин, Р.М. Кенжин,
Г.М. Жидомиров

Анион-радикалы кислорода O^- , O_2^- и O_3^- являются интермедиатами многих каталитических и фотокаталитических процессов. В наших работах методом ЭПР *in situ* исследованы процессы образования ион-радикалов кислорода на поверхности оксидов MgO, CaO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, а также нанесённых систем VOx/SiO₂. Показано, что во всех фотостимулированных реакциях радикалы O^- выступают в роли электрон-дефицитных (дырочных) центров, тогда как компенсирующими (электронными) центрами могут быть ионы Zn^{2+} , Ti^{3+} , F_s -центры MgO и CaO. Традиционно считается, что образование таких центров происходит в результате переноса электрона, приводящего к пространственному разделению парамагнитных центров. Однако механизм этого процесса и причины его протекания были до настоящего времени не понятны.

Нами предложена и обоснована квантовохимическими расчётами альтернативная схема формирования радикальных центров за счет разделения нейтральных частиц $OH^\bullet$ и $H^\bullet$ в ходе термической/фотохимической диссоциации хемосорбированной воды. В рамках этой модели анион-радикалы O^- представляют собой комплексы стабилизированные гидроксильной группой — $O^-/Mg^{2+}OH^-$. Также изучен механизм образования O_2^- на поверхности ZrO₂ в присутствии хемосорбированной воды. Предложенные механизмы образования радикалов путём гомолитической диссоциации воды могут лежать в основе многих каталитических и фотокаталитических процессов на поверхности.

Приложение

1. **А.М. Володин, С.Е. Малыхин, Г.М. Жидомиров,**
Анион-радикалы O^- на оксидных катализаторах: образование, свойства
и реакции с их участием,
Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 615–629.
2. **S.E. Malykhin, A.M. Volodin, A.F. Bedilo, G.M. Zhidomirov,**
Generation of O^- Radical Anions on MgO Surface: Long-Distance Charge
Separation or Homolytic Dissociation of Chemisorbed Water?
J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 10350–10353.
3. **A.F. Bedilo, M.A. Plotnikov, N.V. Mezentseva, A.M. Volodin,**
G.M. Zhidomirov, I.M. Rybkin, K.J. Klabunde,
Superoxide Radical Anions on the Surface of Zirconia and Sulfated Zirconia:
Formation Mechanisms, Properties and Structure,
Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3059-3069.
4. **R.M. Kenzhin, A.M. Volodin, A.F. Bedilo,**
Reactivity of O^{2-} Radical Anions on Hydrated ZrO_2 Surface,
Res. Chem. Intermed. 2013. V. 39. P. 1789-1797.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ТВЕРДЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

М.С. Казанцев, М.В. Лузгин, Г.Г. Волкова, А.Г. Степанов

Карбонилирование метанола и диметилового эфира (ДМЭ) на гетерогенных кислотных катализаторах представляет собой перспективный метод синтеза уксусной кислоты и ее производных, альтернативный гомогенному карбонилированию.

В данной работе с применением ВМУ ЯМР спектроскопии в твердом теле исследованы механизмы карбонилирования метанола и диметилового эфира на твердых гетерополиокислотных катализаторах, как непромотированных ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), так и родий-содержащих ($\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$).

Показано, что карбонилирование метанола и ДМЭ на $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ протекает через образование промежуточных поверхностных метокси-групп. Метокси-группы взаимодействуют с оксидом углерода, образуя поверхностный ацетат и уксусную кислоту.

Установлено, что $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ действует как бифункциональный катализатор карбонилирования диметилового эфира. Активация ДМЭ и СО происходит на различных центрах катализатора – бренстедовских кислотных группах ГПК и катионах родия с образованием поверхностных метокси-групп и карбонильных комплексов родия. Взаимодействие между этими интермедиатами приводит к образованию поверхностной ацетатной группы – непосредственного предшественника конечного продукта – метилацетата.

Добавление в систему метилйодидного промотора открывает новый реакционный маршрут. Происходит окислительное присоединение метилйодида с образованием родий-метил-карбонильного комплекса. Встраивание оксида углерода по связи $\text{CH}_3\text{--Rh}$ приводит к родий ацетильному комплексу, который, взаимодействуя с НО-группой, превращается в поверхностный ацетат и йодоводород. HI, взаимодействуя с метокси-группой регенерирует метилйодид и вовлекает эфир в реакцию.

Приложение

1. **M.S. Kazantsev, M.V. Luzgin, G.G. Volkova, A.G. Stepanov,**
Carbonylation of Dimethyl Ether on Rh/Cs₂HPW₁₂O₄₀: Solid-State NMR
Study of the Mechanism of Reaction in the Presence of a Methyl Iodide
Promoter,
J. Catal. 2012. V. 291. P. 9-16.
2. **M.V. Luzgin, M.S. Kazantsev, G.G. Volkova, W. Wang, A.G. Stepanov,**
Carbonylation of Dimethyl Ether on Solid Rh-Promoted Cs-Salt of
Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: A Solid-State NMR Study of the Reaction
Mechanism,
J. Catal. 2011. V. 277. P. 72-79.
3. **M.V. Luzgin, M.S. Kazantsev, W. Wang, A.G. Stepanov,**
Reactivity of Methoxy Species Toward CO on Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀:
A Study with Solid State NMR,
J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 19639-19644.

СТРОЕНИЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛ-КИСЛОРОДНОГО Остова СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ В РАСТВОРАХ

В.В. Канажевский, Ю.А. Чесалов, Н.С. Коцаренко, Д.И. Кочубей

В результате изучения широкого круга растворов алкоксидов $Zr(IV)$ и неорганических соединений ($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) установлено что, структурной единицей всех этих соединений являются тетрамеры. В случае неорганических соединений это плоский квадрат, а в случае алкоксидов это уплощенная треугольная пирамида.

Для этоксида, н-бутоксида, изо- и н-пропоксида Zr основные структурные единицы совпадают. Основная структурная единица – 6 тетрамеров Zr , соединенных алкоксидными мостиками. Атомы Zr внутри тетрамеров соединены алкоксидными мостиками через атомы кислорода.

По данным МУРР для раствора буюксида циркония в бутиловом спирте первичные частицы имеют форму, близкую к сферической, их диаметр вместе с сольватной оболочкой составляет 28.9 Å. Эти частицы далее агрегируются в анизотропные структуры. Характерные максимальные размеры частиц в растворах с концентрациями от 0.1 до 0.003 г ZrO_2 /мл составляют 160-80 Å.

При растворении алкоксидов в других спиртах происходит замещение лигандов молекулами растворителя в случае их меньшего размера. При замещении лигандов металл-кислородный остов не разрушается.

Основной структурной единицей комплексов оксихлорида, сульфата и нитрата циркония в водных растворах является октамер, состоящий из двух тетрамеров, связанных мостиковыми кислородными лигандами и образующих параллелепипед. Соединения в растворах перечисленных неорганических солей циркония агрегированы в плоские протяженные частицы «диаметром» более 200 Å и толщиной около 10 Å. В растворах сульфата циркония в серной кислоте наблюдается разрушение металл-кислородного остова. Элементарными структурными единицами являются разомкнутый или замкнутый тримеры при соотношениях S:Zr в растворах меньше 30 и больше 40, соответственно. Атомы Zr в тримерах соединены сульфатными мостиками. Диаметр частиц в растворах составляет 12-15 Å.

Приложение

1. **V.V. Kanazhevskiy, Yu.A. Chesalov, N.S. Kotsarenko, D.I. Kochubey,**
Steric Factor in Ligand Displacement of Zirconium Alkoxides Dissolved in Alcohols,
J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 9. P. 1879-1886.
2. **В.В. Канажевский, Н.С. Коцаренко, В.Н. Коломийчук, Д.И. Кочубей,**
Иерархическая структура в комплексах буюксида циркония в растворах н-бутанола,
Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. № 1. С. 80-87.
3. **V.P. Shmachkova, N.S. Kotsarenko, V.V. Kanazhevskiy, G.N. Kryukova, D.I. Kochubey, J. Vadrine,**
Formation of Supported Size-Controlled Nanoparticles of Sulfated Zirconia,
React. Kinet. Catal. Lett. 2007. V. 91. №1. P. 177-185.
4. **V.V. Kanazhevskiy, V.P. Shmachkova, N.S. Kotsarenko, D.I. Kochubey, J.C. Vadrine,**
The Chemical Composition and Structure of Supported Sulfated Zirconia with Regulated Size Nanoparticles,
AIP Conference Proceedings, X-Ray Absorption Fine Structure—XAFS13. 2007. V. 882. P. 648-650.
5. **В.В. Канажевский, В.П. Шмачкова, Н.С. Коцаренко, В.Н. Коломийчук, Д.И. Кочубей,**
Изменение локального окружения циркония при замещении лигандов в растворах,
Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. № 5. С. 874-881.
6. **В.В. Канажевский, В.П. Шмачкова, Н.С. Коцаренко, В.Н. Коломийчук, Д.И. Кочубей,**
Строение комплексов буюксида циркония в растворах н-бутанола,
Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. № 3. С. 468-472.
7. **V.V. Kanazhevskii, B.N. Novgorodov, V.P. Shmachkova, N.S. Kotsarenko, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey,**
Structure of Zirconium Complexes in Aqueous Solutions,
Mendeleev Commun. 2001. Т. 11. № 6. С. 211-212.

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА МЕДИ (II) В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

Д.А. Свиницкий, Т.Ю. Кардаш, О.А. Стонкус, Е.М. Славинская,
А.И. Стадниченко, С.В. Кощев, А.П. Чупахин*, А.И. Боронин

**Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

Наночастицы CuO являются удачными модельными объектами для исследований в области гетерогенного катализа. С одной стороны, такие частицы проявляют высокую активность при низких температурах в реакциях окисления СО, метана и метанола, что приближает их к реальным нанесенным катализаторам. С другой стороны, появляется возможность исследовать структурные особенности и электронные состояния элементов, относящихся только к активному компоненту.

В данной работе были изучены каталитические свойства, морфология, структурные особенности и состав поверхности частиц CuO различной дисперсности. Для этого был привлечен комплекс физико-химических методов, основными из которых являлись ТПР-СО+О₂, РФА, ПЭМВР и РФЭС. Было показано, что оксид меди (II) в диапазоне размеров частиц ~10-100 нм характеризуется высокой каталитической активностью в реакции окисления СО с зажиганием реакции при 60-70°C. При этом установлено, что монотонной зависимости каталитических свойств от размера наночастиц не наблюдается. Поверхность наночастиц CuO характеризуется дефицитом кислорода со стехиометрией O/Cu ~0.85-0.9, что приводит к стабилизации дополнительной высоко реакционноспособной формы кислорода O⁻-типа с $E_{св}(O1s) = 531$ эВ. Показано, что в мягких восстановительных или реакционных условиях на поверхности наночастиц происходит формирование поверхностных метастабильных структур Cu₄O₃. Такие структуры могут являться активными центрами низкотемпературного окисления СО в силу одновременного присутствия кислородных вакансий и низковалентных Cu¹⁺ ионов, облегчающих адсорбцию O₂ и СО, соответственно. Высокая лабильность поверхности наночастиц CuO с образованием интермедиатных структур Cu₄O₃ приводит к новому высокоэффективному каналу химической реакции, позволяющему проводить окисление СО при низких температурах. В работе предложена схема реконструктивных переходов поверхности в ряду CuO-Cu₄O₃-Cu₂O.

Приложение

1. **D.A. Svintsitskiy, A.P. Chupakhin, E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, A.I. Boronin,**
Study of Cupric Oxide Nanopowders as Efficient Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation,
J. Molec. Catal. A: Chem. 2013. V. 368–369. P. 95-106.
2. **D.A. Svintsitskiy, A.I. Stadnichenko, D.V. Demidov, S.V. Koscheev, A.I. Boronin,**
Investigation of Oxygen States and Reactivities on a Nanostructured Cupric Oxide Surface,
Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 20. P. 8542-8549.

Принятые к печати публикации:

3. **Д.А. Свиницкий, Л.С. Кибис, А.И. Стадниченко, В.И. Зайковский, С.В. Кошечев, А.И. Боронин,**
Реакционная способность и термическая стабильность кластеров окисленной меди на поверхности оксида тантала (V),
Кинетика и катализ, 2013, номер 54, выпуск 3 (апрель).

ТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В РЕАКТОРЕ С ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**В.Н. Снытников, В.И. Авдеев, С.Е. Малыхин,
Т.И. Мищенко, Влад.Н. Снытников, О.А. Стадниченко,
О.П. Стояновская, И.Г. Черных***

**Институт вычислительной математики и математической
геофизики, Новосибирск*

С целью разработки новой технологии переработки $C_2 - C_4$ алканов в этилен и другие продукты с высокой добавочной стоимостью проведены экспериментальные исследования по газофазному пиролизу $C_2 - C_4$ алканов в присутствии мощного инфракрасного излучения, поглощаемого этиленом реакционной среды. Излучение создавалось CO_2 лазером. Пиролиз изучался в реакторах разного вида, включая «бесстеночный» с практически полностью исключенными гетерогенными реакциями на стенках.

Экспериментально и теоретически, включая квантово-химические методы, установлено, что газофазный пиролиз $C_2 - C_3$ алканов при высоких выходах олефинов является автокаталитическим процессом, реакции которого протекают по радикально цепному механизму с автокаталитическими по этилену маршрутами.

Получено, что поглощение лазерного излучения в газовой фазе реакционного объема обеспечивает высокие конверсии реагентов при значительно меньших, чем в действующих печах, температурах пиролиза, и дает возможность управлять процессом пиролиза, что может привести к значительному улучшению массогабаритных показателей установок пиролиза. При этом основная часть энергии для протекания эндотермических реакций вводится, как и в традиционных установках пиролиза, через стенки реактора в поток реагентов.

Тем самым, показана возможность создания новой технологии квалифицированной переработки $C_2 - C_4$ углеводородов с использованием излучения ИК-диапазона, в частности, лазерного.

Приложение

1. **V.N. Snytnikov, T.I. Mischenko, Vl.N. Snytnikov, I.G. Chernykh,**
A Reactor for the Study of Homogeneous Processes Using Laser Radiation Energy,
Chem. Eng. J. 2009. V. 150. P. 231-236.
2. **В.Н. Снытников, Т.И. Мищенко, Вл.Н. Снытников, О.П. Стояновская, В.Н. Пармон,**
Автокаталитическое газофазное дегидрирование этана в «бесстеночном» реакторе,
Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 12-20.
3. **I.G. Chernykh, T.I. Mischenko, Vl.N. Snytnikov, V.N. Snytnikov,**
Computer Simulation of Chemical Processes and Fluid Flows in Chemical Reactors,
AIP Conference Proceedings 1233. 2010. Lu Leung, Lu Mok ISCM II & EPMESC XII, Part Two. P. 1418-1422.
4. **В.Н. Снытников, Т.И. Мищенко, Вл.Н. Снытников, О.П. Стояновская, В.Н. Пармон,**
Автокаталитическая переработка этана в этилен с применением CO₂ – лазеров, *Проблемы и достижения прикладной математики и механики: к 70-летию академика Фомина В.М.* – Новосибирск: Параллель, 2010. 650 с., С. 564-574.
5. **V.N. Snytnikov, T.I. Mishchenko, Vl.N. Snytnikov, S.E. Malykhin, V.I. Avdeev, V.N. Parmon,**
Autocatalytic Gas-Phase Dehydrogenation of Ethane,
Res. Chem. Interm. 2012. V. 38. № 3. P. 1133-1147.
6. **V.N. Snytnikov, T.I. Mischenko, Vl.N. Snytnikov, I.G. Chernykh,**
Physicochemical Processes in a Flow Reactor Using Laser Radiation Energy for Heating Reactants,
Chem. Eng. Res. Design. 2012. V. 90. P. 1918-1922.
7. **V.N. Snytnikov, T.I. Mishchenko, Vl.N. Snytnikov, I.G. Chernykh,**
Autocatalytic Dehydrogenation of Propane,
Res. Chem. Interm. DOI: 10.107/s1164-012-0967-1.
8. **В.А. Вшивков, О.П. Скляр (Стояновская), В.Н. Снытников, И.Г. Черных,**
Применение пакета ChemPAK при моделировании газодинамического реактора,
Вычислительные технологии. 2006. Т. 11. № 1. С. 35-51.
9. **О.А. Засыпкина (Стадниченко), О.П. Стояновская, И.Г. Черных,**
Разработка и применение программных средств для оптимизации построения моделей реагирующих сред,
Вычислительные методы и программирование. 2008. Т. 9. С. 19-25.
10. **I. Chernykh, O. Stoyanovskaya, O. Zasypkina (Stadnichenko),**
ChemPAK Software Package as an Environment for Kinetics Scheme Evaluation,
Chem. Product Process Model. 2009. V. 4. № 4. Article 3, P. 1-13.

**НОВЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ -1-ПРОПИНА) И
ПОЛИ(1- ФЕНИЛ -1-ПРОПИНА)
ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

В.Ю. Белоцерковская, Е.Ю. Яковлева

В последние годы большой интерес исследователей привлекает высокогазопроницаемый пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), изначально использовавшийся как материал для мембранной технологии, а в последующем и в качестве хроматографического сорбента. ПТМСП оказался перспективным хроматографическим сорбентом для разделения соединений разных классов благодаря наличию мезо- и микропор и аномально высокой величины свободного объема. Однако полимер подвержен старению. Для замедления старения полимера в мембранной технологии применяют методы сшивки, изготовления нанокомпозитов, сополимеризацию или смешение с другими полимерами. Из перечисленных способов нами был выбран вариант смешения ПТМСП с дизамещенным полиацетиленом поли(1 – фенил -1-пропином) (ПФП).

На основе этих полимеров разработан универсальный композитный материал для использования в газовой хроматографии, позволяющий не только разделять различные соединения органической, неорганической природы, но и обладающий рядом уникальных хроматографических свойств при определении фреонов, серо-, углеродсодержащих газов в присутствии воды; определении тиофена в бензоле, что выгодно отличает его от известных и ранее используемых сорбентов и жидких фаз. Более высокая устойчивость данного материала к деградации подтверждена его длительной эксплуатацией (в течение 2.5 лет) без изменений основных хроматографических параметров при анализе. Материал может использоваться в насадочных, капиллярных и поликапиллярных колонках.

На материал оформлены **ТУ 2641-085-03533913-2012** *Колонка хроматографическая насадочная универсального назначения (Вводятся впервые).*

Приложение

1. **Е.Ю. Яковлева, О.В. Скрыпник,**
Исследование удерживания компонентов реакции каталитического окисления пропилена на пористых полимерах методом газовой хроматографии,
Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 5. С. 500-503.
2. **Е.Ю. Яковлева, В.Ю. Белоцерковская, В.П. Фадеева, Г.С. Литвак, Е.А. Паукштис, Д.Э. Бабушкин,**
Влияние химической модификации на газохроматографические свойства полимерных сорбентов полисорба-1, хайсепа Q и диатомитового носителя Хромосорба Р NAW,
Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 972-977.
3. **В.Ю. Белоцерковская, Е.Ю. Яковлева,**
Хроматографические свойства поли(1-фенил-1-пропина),
Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 363-368.
4. **Е.Ю. Яковлева, В.Ю. Белоцерковская,**
Хроматографические свойства и оценка полярности поли(1-триметилсилил-1-пропина) и поли(1-фенил-1-пропина),
Журнал физической химии. 2010. Т. 65. № 10. С. 1039-1045.
5. **В.Ю. Белоцерковская, Е.Ю. Яковлева,**
Исследование процесса «старения» ПТМСП методом газовой хроматографии,
Журнал структурной химии. 2010. Т. 51. S162-S166.
6. **Е.Ю. Яковлева, В.Ю. Белоцерковская,**
Хроматографические и адсорбционные свойства смешанной неподвижной фазы ПТМСП/ПФП,
Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 6. С. 647-651.
7. **В.Ю. Белоцерковская, Е.Ю. Яковлева,**
Хроматографические свойства поли(триметил-1-силил-1-пропина),
Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 939-944.
8. **Е.Ю. Яковлева, В.Ю. Белоцерковская,**
Разделение углеводородных и серосодержащих газов в присутствии воды на новой смешанной неподвижной фазе ПТМСП/ПФП,
Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 7. С. 1-7.

АКТИВИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

**А.И. Низовский, М.В. Тренихин*, А.В. Калинин, А.Н. Шмаков,
М.Ю. Смирнов, Я.В. Зубавичус***

**ИППУ СО РАН, Омск*

***ИЦ «Курчатовский институт», Москва*

Под активным состоянием алюминия в данной работе понимается резкое повышение его реакционной способности по отношению к воде и спиртам. Один из общеизвестных механизмов этого процесса связан с удалением защитной оксидной пленки с поверхности металлического алюминия, но этой стадии явно недостаточно для растворения в нейтральной водной среде относительно большого куска чистого алюминия с достаточно высокой скоростью.

Для ряда наукоемких приложений представляет интерес создание активированных материалов на основе алюминиевых сплавов, позволяющих получать продукты с заданными свойствами в реакциях с водой и спиртами, растворами солей на их основе, а также иметь возможность контролировать скорость выделения водорода при различных исходных температурах. В данной работе обсуждается механизм активирования алюминия жидкими металлическими эвтектиками на основе Ga-In.

Методы рентгеновской синхротронной дифрактометрии, EXAFS/XANES и микротомографии, РФЭС, электронной микроскопии, РФА использованы для исследования изменений микроструктуры ряда коммерческих сплавов на основе алюминия при обработке эвтектикой Ga-In.

Показано, что высокоактивный алюминий - это материал, в котором компоненты эвтектики продиффундировали по границам зерен всей массы образца, сохранив при этом исходное металлическое состояние. Окисление компонентов эвтектики в активированном материале приводит к дезактивации. Скорость проникновения компонентов Ga-In эвтектического сплава по межзеренным границам активируемого материала возрастает на ~2 порядка при использовании ультразвуковой обработки.

Приложение

1. **М.В. Тренихин, А.В. Бубнов, А.И. Низовский, В.К. Дуплякин,**
Исследование процесса взаимодействия эвтектического индий-галлиевого сплава с алюминием и сплавами на основе алюминия,
Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 298-303.
2. **М.В. Тренихин, А.И. Низовский, В.К. Дуплякин, А.Г. Козлов,**
Исследование активирования металлического алюминия как начальной стадии получения катализаторов и носителей на основе оксида алюминия,
Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. № 1. С. 63-71.
3. **М.В. Тренихин, А.В. Бубнов, А.Г. Козлов, А.И. Низовский, В.К. Дуплякин,**
Проникновение компонентов индий-галлиевого сплава в алюминий,
Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1262-1267.
4. **А.И. Низовский, В.И. Бухтияров, А.А. Велигжанин, Я.В. Зубавичус, В.Ю. Мурзин, А.А. Чернышов, А.С. Хлебников, Р.А. Сенин, И.В. Казаков, А.А. Воробьев,**
Особенности взаимодействия алюминия с эвтектикой $Ga_{85}In_{15}$ по данным рентгеновской синхротронной диагностики,
Кристаллография. 2012. Т. 57. № 5. С. 779-786.
5. **А.И. Низовский, А.А. Новиков, В.А. Кириллов, В.И. Бухтияров,**
Способ активирования алюминия и устройство для его реализации,
Патент №2414424 РФ. Заявка 2009116981 от 04.05.09. Опубл. 20.03.11.

НИКЕЛЬФОСФАТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА VSB-5 - НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КАТАЛИЗА

**М.Н. Тимофеева, S.H. Jhung*, В.Н. Панченко, Z. Hasan*,
И.П. Просвирин, И.В. Делидович, О.П. Таран, А.Ю. Орлов,
И.Е. Сошников**

**Kyungpook National University, Daegu, South Korea*

В работе представлены результаты исследования новых цеолитных материалов – никельфосфатных молекулярных сит MTI-VSB-5 (MTI – V, Fe, Mn). Текстурные свойства, состояние MTI атомов в MTI-VSB-5 и природа поверхностных функциональных групп изучены с привлечением широкого набора физико-химических методов. Методом ИК-спектроскопии с использованием в качестве молекул-зондов пиридина, PhCN и CDCl_3 показано, что VSB-5 обладает одновременно кислыми и основными центрами. Замещение атомов никеля на атомы железа приводит к появлению сильных основных центров и новых Льюисовских кислотных центров. Однако замещение атомов фосфора на атомы ванадия приводит к появлению только Бренстедовских кислотных центров. Изучены каталитические свойства MTI-VSB-5. Основное внимание уделено установлению корреляций между физико-химическими и каталитическими свойствами материалов. Установлено влияние природы и количества введенного металла на каталитические свойства MTI-VSB-5 в реакциях окисления фенола, α -пинена и циклогексена пероксидом водорода. Показано, что VSB-5 и Fe-VSB-5 благодаря наличию основных центров могут быть использованы в качестве гетерогенных катализаторов в реакциях, протекающих в присутствии оснований, например, в синтезе эритроулозы и 3-пентулозы из формальдегида и дигидроксиаcetона, и синтезе 1-метокси-пропанола-2 из MeOH и окиси пропилена. В то же время наличие Льюисовских кислотных центров делает эти материалы перспективными для их применения в реакциях, протекающих в присутствии кислот Льюиса, например, в реакции изомеризации оксида α -пинена в камфоленовый альдегид.

Приложение

1. **M.N. Timofeeva, Z. Hasan, A.Yu. Orlov, V.N. Panchenko, Yu.A. Chesalov, I.P. Soshnikov, S.H. Jhung,**
Fe-Containing Nickel Phosphate Molecular Sieves as Heterogeneous Catalysts for Phenol Oxidation and Hydroxylation with H_2O_2 ,
Appl. Catal. B: Environ., 2011. V. 107. № 1-2. P. 197-204.
2. **M.N. Timofeeva, Z. Hasan, V.N. Panchenko, I.P. Prosvirin, S.H. Jhung,**
Vanadium-Containing Nickel Phosphate Molecular Sieves as Catalysts for α -Pinene Oxidation with Molecular Oxygen: A Study of the Effect of Vanadium Content on Activity and Selectivity,
J. Mol. Catal. A: Chem. 2012. V. 363-364. P. 328-334.
3. **I.V. Delidovich, M.N. Timofeeva, A.Yu. Orlov, V.N. Panchenko, Z. Hasan, S.H. Jhung, O.P. Taran, V.N. Parmon,**
Nickel Phosphate Molecular Sieves VSB-5 as Heterogeneous Catalysts for Synthesis of Monosaccharides from Formaldehyde and Dihydroxyacetone,
New J. Chem. 2012. V. 36. № 11. P. 2201–2204.
4. **M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, J.W. Jun, Z. Hasan, O.V. Kikhtyanin, I.P. Prosvirin, S.H. Jhung,**
Effect of the Acid-Base Properties of Metal Phosphate Molecular Sieves on the Catalytic Performances in Synthesis of Propylene Glycol Methyl Ether from Methanol and Propylene Oxide,
Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 165. P. 84-91.
5. **M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, Z. Hasan, S.H. Jhung,**
Catalytic Potential of the Wonderful Chameleons: Nickel Phosphate Molecular Sieves,
Applied Catalysis A: Gen., 2013. V. 455. P. 71-85.

**ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ СЕЛЕКТИВНОГО
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ И КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ**

**Н.В. Максимчук, О.В. Заломаева, О.А. Холдеева, И.Д. Иванчикова,
И.Ю. Скобелев, К.А. Коваленко*, А.Н. Шмаков, М.С. Мельгунов,
Ю.А. Чесалов**

**Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

Пористые координационные полимеры (ПКП) – новый класс функциональных материалов, структура которых состоит из атомов/кластеров металлов, соединенных органическими линкерами. Высокие значения удельной поверхности, объема пор и концентрации доступных металло-центров, цеолитоподобная кристаллическая структура и возможность функционального дизайна металл-органического каркаса делают ПКП перспективными объектами для конструирования гетерогенных катализаторов. В настоящей работе обобщены результаты исследования каталитических свойств мезопористых Cr- и Fe-содержащих ПКП семейства MIL (Materials of Institute Lavoisier) и гибридных материалов на их основе в реакциях селективного жидкофазного окисления (СЖО) органических соединений разных классов (алканов, алкенов и аренов) экологически чистыми окислителями (O_2 , H_2O_2 , $tBuOOH$) и карбоксилирования органических эпоксидов CO_2 в циклические карбонаты. Найден ряд новых каталитических реакций СЖО, эффективно протекающих в присутствии MIL-101 и MIL-100. Природа структурообразующего металла определяет селективность процесса окисления. Специфические сорбционные и текстурные свойства MIL-101 позволяют достигать более высоких выходов целевых продуктов по сравнению с другими известными катализаторами СЖО и карбоксилирования. Модификация MIL-101 анионными металлокомплексами (полиоксометаллаты, фталоцианины) приводит к появлению новых каталитических свойств данного материала. Катализаторы на основе ПКП сочетают высокую активность и селективность с устойчивостью к воздействию реакционной среды, легко отделяются от продуктов реакций и могут быть использованы многократно.

Приложение

1. **N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, M.S. Melgunov, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva,**
Selective Oxidation of Alkenes to the Corresponding α,β -Unsaturated Ketones over MIL-101,
Adv. Synth. Catal. 2010. V. 352. P. 2943-2948.
2. **N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, S.S. Arzumanov, Yu.A. Chesalov, A.G. Stepanov, V.P. Fedin, and O.A. Kholdeeva,**
Hybrid Polyoxotungstate/MIL-101 Materials: Synthesis, Characterization, and Catalysis of H_2O_2 -Based Alkene Epoxidation,
Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 6. P. 2920–2930.
3. **O.V. Zalomaeva, K.A. Kovalenko, Yu.A. Chesalov, M.S. Mel'gunov, V.I. Zaikovskii, V.V. Kaichev, A.B. Sorokin, O.A. Kholdeeva, V.P. Fedin,**
Immobilization of Iron Tetrasulfophthalocyanine on Metal Organic Framework MIL-101,
Dalton Trans. 2011. V. 40. № 7. P. 1441-1444.
4. **N.V. Maksimchuk, O.A. Kholdeeva, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin,**
MIL-101 Supported Polyoxometalates: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications in Selective Liquid-Phase Oxidation,
Israel J. Chem. 2011. V. 2. P. 281-289.
5. **N.V. Maksimchuk, O.V. Zalomaeva, I.Y. Skobelev, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva,**
Metal-Organic Frameworks of the MIL-101 Family as Heterogeneous Single-Site Catalysts,
Proceedings of Royal Society A, Special Issue "Recent Advances in Single-Site Heterogeneous Catalysis". 2012. 468 (2143) P. 2017-2034.
6. **N.V. Maksimchuk, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva,**
Cyclohexane selective oxidation over metal-organic frameworks of MIL-101 family: superior catalytic activity and selectivity,
Chem. Commun. 2012. V. 48. № 54. P. 6812-6814.
7. **I.Y. Skobelev, A.B. Sorokin, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva,**
Solvent-Free Allylic Oxidation of Alkenes with O_2 Mediated by Fe- and Cr-MIL-101,
J. Catal. 2013. V. 298. P. 61-69.
8. **O.V. Zalomaeva, A.M. Chibiryaev, K.A. Kovalenko, O.A. Kholdeeva, B.S. Balzhinimaev, V.P. Fedin,**
Cyclic Carbonates Synthesis from Epoxides and CO_2 over Metal-Organic Framework Cr-MIL-101,
J. Catal. 2013. V. 298. P. 179-185.
9. **O.V. Zalomaeva, N.V. Maksimchuk, A.M. Chibiryaev, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, B.S. Balzhinimaev,**
Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides or Olefins and CO_2 Catalyzed by Metal-Organic Frameworks and Quaternary Ammonium Salts,
J. Energ. Chem. 2013. P. 130–135.

**КОНСТРУИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
"СОЛЬ1/СОЛЬ2/ПОРИСТАЯ МАТРИЦА" С СОРБЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ, АДАПТИРОВАННЫМИ К КОНКРЕТНОМУ
ПРИЛОЖЕНИЮ**

**А.Д. Грекова, Л.Г. Гордеева, Ж.В. Веселовская, М.М. Токарев,
Т.А. Кригер, А.Н. Шмаков, Ю.И. Аристов**

Эффективность адсорбционных технологий в значительной степени зависит от того, насколько свойства используемого адсорбента соответствуют требованиям конкретного процесса. В связи с этим всегда актуальна задача целенаправленного синтеза адсорбента с заданными свойствами. Известно, что двухкомпонентные композиты «соль в пористой матрице» (КСПМ) дают заманчивую возможность направленно регулировать их сорбционные свойства. Еще большие возможности может дать помещение в матрицу двух солей (S1 и S2).

В работе синтезированы новые КСПМ на основе двойных солевых систем $\text{LiCl} + \text{LiBr}$, $\text{CaCl}_2 + \text{CaBr}_2$ и $\text{BaCl}_2 + \text{BaBr}_2$ в порах силикагеля и расширенного вермикулита, исследованы их фазовый состав и сорбционное равновесие с парами (V) воды, метанола и аммиака. Показано, что в порах матрицы формируется твердый раствор солей (S1S2), который в процессе сорбции образует комплексы $(\text{S1S2}) \cdot nV$. Вследствие этого равновесие характеризуется S-образными изобарами сорбции. Методом РФА *in situ* впервые зарегистрировано образование комплекса $(\text{BaCl}_2 + \text{BaBr}_2) \cdot 8\text{NH}_3$. Энтальпия и энтропия образования $(\text{S1S2}) \cdot nV$ зависят от соотношения S1/S2, что позволяет направленно изменять температурный интервал сорбции на 20-30°C.

Используя данный подход, мы сконструировали новые сорбенты аммиака $(\text{BaCl}_2 + \text{BaBr}_2)/\text{вермикулит}$, специализированные для систем адсорбционного охлаждения. Их использование позволяет повысить холодильный коэффициент и удельную холодильную мощность циклов по сравнению с традиционными углями и двухкомпонентным композитом $\text{BaCl}_2/\text{вермикулит}$.

Таким образом, помещение в матрицу двух солей, способных образовывать твердый раствор, позволяет конструировать новые КСПМ со свойствами, адаптированными к конкретному приложению.

Приложение

1. **L.G. Gordeeva, A.D. Grekova, T.A Krieger, Yu.I. Aristov,**
Adsorption Properties of Composite Materials (LiCl+LiBr)/Silica,
Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 126. P. 262-267.
2. **A.D. Grekova, J.V. Veselovskaya, M.M. Tokarev, L.G. Gordeeva,**
Novel Ammonia Sorbents “Porous Matrix Modified by Active Salt” for
Adsorptive Heat Transformation: 5. Designing the Composite Adsorbent for
Ice Makers,
Appl. Thermal Eng. 2012. V. 37. P. 80-86.
3. **J.V. Veselovskaya, M.M. Tokarev, A.D. Grekova, L.G. Gordeeva,**
Novel Ammonia Sorbents “Porous Matrix Modified by Active Salt” for
Adsorptive Heat Transformation: 6. The Ways of Adsorption Dynamics
Enhancement,
Appl. Thermal Eng. 2012. V. 37. P. 87-94.
4. **L.G. Gordeeva, Yu.I. Aristov,**
Composites “Salt Inside Porous Matrix” For Adsorption Heat
Transformation: A Current State of the Art and New Trends,
Int. J. Low Carbon Techn. 2012. V. 7. P. 288-302.
5. **L.G. Gordeeva, A.D. Grekova, T.A. Krieger, Yu.I. Aristov,**
Composites “Binary Salts in Porous Matrix” for Adsorption Heat
Transformation,
Appl. Thermal Eng. 2013. V. 50. P. 1633-1638.

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ-РАСТВОРИТЕЛИ В РЕАКЦИЯХ
ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗА НАНОДИСПЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И
БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА. ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

В.И. Аникеев, Д.А. Степанов, А. Ермакова, К.П. Волчо*

**Новосибирский Институт органической химии СО РАН, г. Новосибирск*

В докладе систематизированы и обобщены результаты исследований коллектива за последние 10 лет в восьми основных направлениях:

1. Расчет термодинамических данных для моно-, ди- и триглицеридов жирных кислот, свободных жирных кислот и их метиловых эфиров, являющихся участниками реакции переэтерификации растительных масел. Расчет фазовых диаграмм и исследования химического равновесия реакций переэтерификации сверхкритическим (СК) метанолом простых и смешанных триглицеридов жирных кислот;

2. Математическое моделирование и расчет процесса быстрого расширения СК флюида, содержащего растворенное твердое вещество, оптимизация параметров процесса с целью получения наночастиц заданных свойств и размеров;

3. Экспериментальное изучение реакции переэтерификации подсолнечного, рапсового, хлопкового и рыжикового масел в СК метаноле в реакторе проточного типа в широком интервале изменения соотношения метанол/масло, давления и времени контакта. Исследование реакции переэтерификации рапсового масла в СК метаноле в присутствии гетерогенного катализатора – цеолита;

4. Гидротермальный синтез нано- и микрочастиц простых и сложных оксидов металлов в сверхкритической воде в непрерывном режиме. Результаты исследований образующейся твердой фазы LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiZnO_2 , LiCuO_2 , Ga_2O_3 , CeO_2 методами электронной сканирующей микроскопии (HRTEM) и рентгенофазового анализа (XRD). Обработка ультрадисперсных алмазов в сверхкритической воде (СКВ);

5. Термические превращения монотерпеновых соединений и их производных в смесях сверхкритических низших спиртов и CO_2 ;

6. Каталитическое восстановление карбонильных соединений гидридным переносом с использованием СК изопропанола;

7. Моделирование и расчет процессов окисления уксусной кислоты, фенола, нитроглицерина в СКВ;

8. Создание первой в России пилотной установки для окисления органических соединений в СКВ. Демонстрация эффективности окисления нитросоединений, являющихся отходами от производства взрывчатых веществ.

Приложение

1. **В.И. Аникеев, Д. Мэнион, А. Ермакова, Р. Хью,**
Кинетика реакции дегидратации 2-пропанола сверхкритической воде,
Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. №2, С. 209-214.
2. **В.И. Аникеев, А. Ермакова,**
Влияние плотности сверхкритической воды на константу скорости дегидратации изопропилового спирта,
Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 265-268.
3. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, А.В. Головизин, М. Гото,**
Влияние давления на константу скорости реакции разложения алифатических нитросоединений в сверхкритической воде,
Журнал физической химии. 2004. Т. 10. С. 1791-1797.
4. **А. Ермакова, В.И. Аникеев,**
Моделирование процессов окисления органических соединений в сверхкритической воде,
Теоретические основы химической технологии. 2004. Т. 38. № 4. С. 355-363.
5. **А. Ермакова, А.В. Головизин, В.И. Аникеев,**
Применение кубических уравнений состояния для расчета термодинамических и теплофизических свойств многокомпонентных неидеальных смесей,
Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1938-1944.
6. **V.I. Anikeev, A. Yermakova, J. Manion and R. Huie,**
Kinetics and Thermodynamics of 2-Propanol Dehydration In Supercritical Water,
J. Superc. Fluids. 2004. V. 32. № 1-3. P. 123-135.
7. **V.I. Anikeev, A. Yermakova, M. Goto,**
Decomposition and Oxidation of Aliphatic Nitrocompounds in Supercritical Water,
Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 8141-8147.
8. **A. Yermakova, V.I. Anikeev,**
Analysis of the CSTR Two-Phase Flow Under Phase Equilibrium Conditions,
Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 3199-3206.
9. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, М. Гото,**
Реакции разложения и окисления алифатических нитросоединений в сверхкритической воде,
Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 868-872.
10. **А. Ермакова, О.В. Сажина, В.И. Аникеев,**
Расчет линий бинодали для многокомпонентной смеси методом гомотопии,
Теоретические основы химической технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 88-94.

11. **V.I. Anikeev, A. Yermakova, V.A. Semikolenov, M. Goto,**
Effect of Supercritical Water Density on the Rate Constant of the Aliphatic Nitrocompounds Decomposition,
J. Supercrit. Fluids. 2005. V. 33. P. 243-246.
12. **А. Ермакова, П.Е. Микенин, В.И. Аникеев,**
Окисление фенола в сверхкритической воде в проточном реакторе идеального смешения,
Теоретические основы химической технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 168-174.
13. **А.М. Чибиряев, В.И. Аникеев, А. Ермакова, П.Е. Микенин, И.В. Кожевников, О.И. Сальникова,**
Термолиз в сверхкритических низших спиртах.
Изв. АН, сер. химическая. 2006. Т. 6. С. 951-955.
14. **V.I. Anikeev, N.S. Belobrov, R.N. Piterkin, R.Sh. Prosvirnin, L.S. Zvolisky, P.E. Mikenin, A. Yermakova,**
Results of Testing the Plant for Supercritical Water Oxidation of Nitroglycerin and Diethylene Glycol Dinitrate,
Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 24. P. 7977-7981.
15. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, А.М. Чибиряев, И.В. Кожевников, П.Е. Микенин,**
Термическая изомеризация терпеновых соединений в сверхкритических спиртах,
Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 825-831.
16. **В.И. Аникеев, А. Ермакова,**
Термодинамика равновесия формирования наночастиц из сверхкритического растворителя,
Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2245-2251.
17. **A. Yermakova, A.M. Chibiryaev, I.V. Kozhevnikov, P.E. Mikenin, V.I. Anikeev,**
Thermal Isomerization of α -Pinene in Supercritical Ethanol,
Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. P. 2414-2421.
18. **А. Ермакова, А.М. Чибиряев, П.Е. Микенин, О.И. Сальникова, В.И. Аникеев,**
Влияние воды на реакцию изомеризации α -пинена в сверхкритическом растворителе,
Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 1. С. 62-67.
19. **A. Yermakova, A.M. Chibiryaev, I.V. Kozhevnikov, V.I. Anikeev,**
The Kinetics of Thermal Isomerization of β -Pinene and a Mixture of β - and α -Pinenes in Supercritical Ethanol,
J. Supercrit. Fluids. 2008. V. 45. P. 74-79.
20. **A. Yermakova, A.M. Chibiryaev, I.V. Kozhevnikov, V.I. Anikeev,**
Calculation of Phase Diagrams of Heterophase Two- and Three-Component Liquid Mixtures ' α -Pinene – Water' and ' α -Pinene – Water – Ethanol',
Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. P. 5854-5859.

21. **А. Ермакова, А.М. Чибиряев, И.В. Кожевников, П.Е. Микенин, В.И. Аникеев,**
Особенности фазового равновесия бинарных смесей « α -пинен-вода» в до- и сверхкритическом состоянии,
Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1059-1063.
22. **В.И. Аникеев,**
Превращение органических соединений в сверхкритических флюидах-растворителях: от эксперимента к кинетике, термодинамике, моделированию и практическому применению,
Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 300-313.
23. **A. Yermakova, A.M. Chibiryaev, I.V. Kozhevnikov, V.I. Anikeev,**
High-Pressure Thermolysis of Sulfate Turpentine,
J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 48. P. 139-145.
24. **А. Ермакова, А.М. Чибиряев, И.В. Кожевников, В.И. Аникеев,**
Термодинамика сложных реакционных смесей в докритическом и сверхкритическом состояниях,
Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2009. Т. 4. № 1. С. 18-48.
25. **V.I. Anikeev, A. Yermakova, E. Bogel-Lukasik, M. Nunes da Ponte,**
Kinetics of Limonene Hydrogenation in High Pressure CO₂ at Variation of Hydrogen Pressure,
Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 2084-2090.
26. **В.И. Аникеев, И.В. Ильина, К.П. Волчо, А. Ермакова, Н.Ф. Салахутдинов,**
Реакции термолитиза эпоксидов α -пинена и вербенона в сверхкритических растворителях,
Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 7. С. 1233-1239.
27. **V.I. Anikeev, I.V. Il'ina, K.P. Volcho, A. Yermakova, N.F. Salakhutdinov,**
Reactivity of α -Pinene Epoxide in Supercritical Solvents,
J. Supercrit. Fluids. 2010. Т. 52. С. 71-75.
28. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, А.М. Чибиряев, И.В. Кожевников,**
Превращения монотерпеновых соединений в сверхкритических растворителях,
Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 176-209.
29. **V.I. Anikeev, A. Yermakova,**
Treatment of Nanodiamonds in Supercritical Water,
"Environanotechnology", Ed. M. Fan, Elsevier B.V. Ch. 8. 2010. P. 165-176.
30. **V.I. Anikeev,**
Thermal Transformations of Some Monoterpene Compounds in Supercritical Lower Alcohols,
Flavour & Fragrance J. 2010. V. 25. № 6. P. 443-455.
31. **В.И. Аникеев, В.И. Зайковский,**
Обработка детонационного углерода в сверхкритической воде,
Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 7. С. 1097-1103.

32. **Д.А. Степанов, А. Ермакова, В.И. Аникеев,**
Расчет фазового равновесия смесей триглицеридов, жирных кислот и их эфиров в низших спиртах,
Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 25-30.
33. **В.И. Аникеев, Д.А. Степанов, А. Ермакова,**
Моделирование и расчет процесса быстрого расширения сверхкритического флюида с образованием наночастиц,
Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45. № 2. С. 155–169.
34. **В.И. Аникеев,**
Гидротермальный синтез нано- и микрочастиц окислов металлов в сверхкритической воде,
Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 440-445.
35. **В.И. Аникеев, А. Ермакова,**
Технология полного окисления органических соединений в сверхкритической воде,
Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 1. С. 88-94.
36. **К.Р. Volcho, I.V. Il'ina, N.F. Salakhutdinov, V.I. Anikeev,**
Rearrangements of Verbenol Epoxide in Supercritical Fluids,
ARKIVOC. 2011 (viii). P. 134-140.
37. **В.И. Аникеев, Д.А. Степанов, А. Ермакова,**
Расчет фазового и химического равновесия в реакции переэтерификации растительных масел в сверхкритических низших спиртах,
Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1449-1459.
38. **В.И. Аникеев, Д.А. Степанов, А. Ермакова,**
Расчет термодинамических характеристик ступенчатой переэтерификации простых триглицеридов,
Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2231-2237.
39. **I.V. Il'ina, K.P. Volcho, N.F. Salakhutdinov, V.I. Anikeev,**
Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Aldehydes Formed *in situ* from α - and β -Pinene Epoxides in a Supercritical Fluid in the Presence of Alumina,
J. Saudi Chem. Soc. 2011. V. 15. P. 313-317.
40. **I.V. Il'ina, V.P. Sivcev, K.P. Volcho, N.F. Salakhutdinov, V.I. Anikeev,**
The Meerwein-Ponndorf-Verley Type Reaction in a Mixture of Supercritical Isopropanol/CO₂ in a Continuous Flow Reactor in the Presence of Alumina,
J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 61. P. 115-118.
41. **В.И. Аникеев, И.В. Ильина, С.Ю. Курбакова, А.А. Нефедов, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов,**
Окисление α -пинена кислородом воздуха в сверхкритическом растворителе в присутствии комплексов Co(II),
Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 244-250.

42. **В.И. Аникеев, А. Ермакова,**
Химическое равновесие реакций переэтерификации смешанных триглицеридов метанолом,
Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 23-30.
43. **В.И. Аникеев, А. Ермакова,**
Расчет химического равновесия реакций ступенчатой переэтерификации смешанных триглицеридов жирных кислот,
Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 251-255.
44. **В.И. Аникеев, Е.Ю. Яковлева,**
Переэтерификация рапсового масла в сверхкритическом метаноле в реакторе проточного типа,
Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1759-1904.
45. **V.I. Anikeev, A. Yermakova,**
Thermodynamics of Phase and Chemical Equilibrium in the Processes of Biodiesel Fuel Synthesis in Sub- and Supercritical Methanol,
Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. С. 4783-4796.
46. **В.И. Аникеев, И.В. Ильина, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов,**
Циклизация цитронеллала в сверхкритическом растворителе в реакторе проточного типа в присутствии Al_2O_3 ,
Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 2054-2057.
47. **V.P. Sivcev, K.P. Volcho, N.F. Salakhutdinov, V.I. Anikeev,**
Transformations of Acetophenone and Its Derivatives in Supercritical Solvent Isopropanol/ CO_2 in a Continuous Flow Reactor in the Presence of Alumina,
J. Supercritical Fluids. 2012. V. 70. P. 35-39.
48. **В.И. Аникеев, А. Ермакова,**
Способ осуществления химических реакций в сверхкритических флюидах (варианты) и способ создания локальных регулярных уплотнений,
Патент РФ № 2182037. 2002.
49. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, П.Е. Микенин, А.М. Чибиряев,**
Способ термической изомеризации альфа-пинена в сверхкритических флюидах,
Патент РФ RU №2300514 C1. 2007.
50. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, П.Е. Микенин, Н.С. Белобров, Р.Н. Питеркин,**
Реактор для осуществления реакций окисления органических соединений,
Патент РФ RU 66223 U1. 2007.
51. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, П.Е. Микенин, Н.С. Белобров, Р.Н. Питеркин, Р.Ш. Просвирнин,**
Способ осуществления реакций окисления органических соединений,
Патент РФ RU 2309009 C2. 2007.

52. **В.И. Аникеев, А. Ермакова, П.Е. Микенин, А.М. Чибиряев, О.И. Сальникова,**
Способ термической изомеризации альфа-/бета-пиненов или скипидара,
Патент РФ RU №2320630 C1. 2008.
53. **В.И. Аникеев, И.В. Кожевников,**
Способ получения цис/транс-цитралей и (изо)пиперитенола,
Патент РФ RU №2357949 C1. 2009.
54. **В.И. Аникеев, И.В. Кожевников, А. Ермакова, А.М. Чибиряев,**
Способ получения монотерпеновых мономеров и олигомеров
изомеризацией сульфатного скипидара,
Патент РФ RU №2369593 C1. 2009.
55. **В.И. Аникеев, И.В. Кожевников, А. Ермакова,**
Способ обработки детонационного углерода (варианты),
Патент РФ RU №2372285 C1. 2009.
56. **В.И. Аникеев, И.В. Ильина, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахундинов,**
Способ получения камфоленового альдегида,
Патент РФ RU №2402522. 2010.
57. **В.И. Аникеев, И.В. Ильина, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахундинов,**
Способ получения 2-гидрокси-6-изопропенил-3-метил-циклогекс-3-енона
(Заявка №2009129456 с приор 30.07.09),
Патент РФ RU №2409549. 2011.
58. **В.И. Аникеев, И.В. Ильина, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахундинов,**
Способ получения 3-метил-6-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-3-ен-1,2-диола,
Патент РФ RU №2416395. 2011. (Заявка №2009141791 с приор 11.11.09).
59. **В.И. Аникеев,**
Способ утилизации отходов полимеров,
Патент РФ RU №2430121. 2011. (Заявка №2009138096 с приоритетом 14.10.09).
60. **В.И. Аникеев,**
Синтез наночастиц сложных оксидов металлов в сверхкритической
воде,
Патент РФ RU №2438982. 2012. (Заявка №2010109133 с приоритетом 11.03.2010).
61. **В.И. Аникеев, И.В. Ильина, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахундинов,**
Способ получения миртанолола,
Патент РФ RU №2458902. 2012. (Заявка №2011128413 с приоритетом 08.07.2011).

**УГЛЕРОДНАЯ ЭРОЗИЯ МАССИВНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ:
ОТ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕНОМЕНА К СОЗДАНИЮ
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, А.Н. Серкова

Каталитический подход к решению острейшей экологической проблемы утилизации хлорорганических отходов представляется одним из наиболее перспективных. Разложение хлоруглеводородов на Ni- и Co-содержащих катализаторах по механизму карбидного цикла позволяет не только обезвредить опасные соединения без образования вторичных токсикантов, но также извлечь из отходов углеродную составляющую в виде волокнистого материала с необычными текстурными и морфологическими свойствами.

В работе предложен новый способ синтеза катализатора, основанный на использовании явления углеродной эрозии массивных сплавов, содержащих активный металл (Ni, Fe). Под действием агрессивной реакционной среды происходит быстрое и полное диспергирование исходного изделия (фольга, проволока), в результате чего образуются монодисперсные частицы, выступающие в роли активных центров роста углеродных нановолокон (УНВ). Изучены кинетические закономерности процесса и определены оптимальные условия синтеза катализатора (состав сплава, Т-режим, способ активации и т.д.). С применением методов микроскопии (СЭМ, АСМ, ПЭМ) и ФМР детально изучен процесс формирования активных центров, их состав, и предложена схема, объясняющая перераспределение компонентов сплава.

Производительность наиболее активного Ni-Cr-сплава составила свыше 500 $\Gamma_{\text{УНВ}}/\Gamma_{\text{Ni}}$, что почти на 2 порядка превосходит показатели для нанесенных систем. Исследована морфология углеродного продукта (дискретно упакованные мозаичные и сегментированные нити) и текстура (400 м²/г). Создана демонстрационная установка, использующая в качестве насадки массивные сплавы, и успешно испытана в разложении реальных отходов, взятых с завода по производству винилхлорида (г. Волгоград).

Приложение

1. **Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, Р.А. Буянов, А.А. Ведягин, А.М. Володин,**
Каталитические свойства массивных металлов подгруппы железа в процессе разложения дихлорэтана с получением углеродных продуктов,
Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 557-564.
2. **И.В. Мишаков, И.А. Стрельцов, Ю.И. Бауман, А.А. Ведягин, Р.А. Буянов,**
Углеродные нановолокна с высокоразвитой поверхностью: особенности синтеза и морфологии,
Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 9. С. 107-110.
3. **Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин, С.В. Дмитриев, М.С. Мельгунов, Р.А. Буянов,**
Переработка компонентов хлорорганических отходов на массивных металлических катализаторах,
Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 18-24.
4. **Ю.И. Бауман, Р.М. Кенжин, А.М. Володин, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин,**
Формирование центров роста углеродных нановолокон в процессе самодиспергирования Ni-содержащих сплавов: исследование методом ферромагнитного резонанса,
Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 157-165.
5. **И.В. Мишаков, Ю.И. Бауман, И.А. Стрельцов, А.А. Ведягин, Р.А. Буянов,**
Катализатор, способ его приготовления и способ разложения хлорсодержащих углеводородов,
Патент №2431525.
6. **И.А. Стрельцов, Ю.И. Бауман, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин, Р.А. Буянов,**
Способ получения углеродных нановолокон,
Патент №2456234.

**РАЗРАБОТКА, ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ
ЭКСПЛУАТАЦИИ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО
АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ
C₄-C₅ ПАРАФИНОВ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ**

**Н.А. Пахомов, В.В. Молчанов, Л.А. Исупова, В.В. Данилевич,
В.А. Рогов, Т.В. Ларина, В.И. Зайковский, С.В. Черепанова,
А.Н. Саланов, Н.В. Верниковская, Н.А. Зайцева, О.А. Парахин*,
М.П. Чернов*, В.В. Пестов***

**АлтГТУ им. И.И. Ползунова*

На основе нового алюмооксидного носителя – продукта центробежной термоактивации гиббсита, разработан высокоактивный и селективный катализатор КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое. Проведена адаптация технологии термоактивации к производству носителя в промышленных условиях с заданным фазовым составом и текстурой. Проведена оптимизация фракционного и морфологического состава исходного гиббсита для получения носителя и катализатора с оптимальными прочностными и абразивными характеристиками.

Комплексом физико-химических методов изучен фазовый состав носителя и катализатора, изучено состояние нанесенных оксидных частиц хрома в катализаторе, определена их роль в каталитическом процессе дегидрирования низших парафинов и сформулированы подходы к целенаправленному регулированию содержания активных и селективных частиц. Разработанные рекомендации были использованы при создании промышленной технологии приготовления и оптимизации состава носителя, катализатора КДМ и его новой модификации КДМ-М.

Микросферический алюмохромовый катализатор КДМ-М отличается высокой активностью, селективностью, термостабильностью, высокой прочностью на истирание и более высоким сроком эксплуатации, что позволяет в 5-6 раз снизить расход катализатора на тонну получаемого олефина по сравнению с промышленным катализатором ИМ-2201. Катализаторы марки КДМ успешно эксплуатируются на ряде промышленных предприятий России. Показана высокая эффективность дегидрирования смесей C₃-C₄ парафинов и ШФЛУ на катализаторах марки КДМ.

Приложение

1. **Н.А. Пахомов, В.В. Молчанов, Б.П. Золотовский, В.И. Надточий, Л.А. Исупова, С.Ф. Тихов, В.Н. Кашкин, И.В. Харина, В.А. Балашов, Ю.Ю. Танашев, О.А. Парахин,**
Разработка катализаторов дегидрирования низших C3–C4 парафинов с использованием продуктов термоактивации гиббсита,
Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 13-19.
2. **Е.И. Немыкина, Н.А. Пахомов, В.В. Данилевич, В.А. Рогов, В.И. Зайковский, Т.В. Ларина, В.В. Молчанов,**
Исследование влияния содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита,
Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 6. С. 898-906.
3. **В.В. Молчанов, В.Н. Кашкин, Н.А. Пахомов, О.А. Парахин,**
Причины закоксования реактора дегидрирования изобутана в кипящем слое,
Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 19-22.
4. **Н.А. Пахомов, В.В. Молчанов, В.Н. Кашкин, А.С. Носков,**
Дегидрирование C2-C5 парафинов на Cr₂O₃/Al₂O₃ катализаторе,
Газохимия. 2008. № 4. С. 66-69.
5. **Н.А. Пахомов, О.А. Парахин, Е.И. Немыкина, В.В. Данилевич, М.П. Чернов, В.А. Печериченко,**
Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое,
Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 65-75.
6. **N.A. Pakhomov, V.N. Kashkina, E.I. Nemykina, V.V. Molchanov, V.I. Nadtochiy, A.S. Noskov,**
Dehydrogenation of C3–C4 Paraffins on Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalysts in Fluidized and Fixed Bed Reactors,
Chem. Eng. J. 2009. V. 154. P. 185-188.
7. **N.V. Vernikovskaya, I.G. Savin, V.N. Kashkin, N.A. Pakhomov, A. Yermakova, V.V. Molchanov, E.I. Nemykina, O.A. Parahin,**
Dehydrogenation of Propane–Isobutane Mixture in a Fluidized Bed Reactor over Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalyst: Experimental Studies and Mathematical Modeling,
Chem. Eng. J. 2011. V. 176–177. P. 158-164.
8. **В.В. Молчанов, Н.А. Пахомов, Л.А. Исупова и др.,**
Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования C3 – C5 парафиновых углеводородов в олефины,
Патент РФ 2322290. Оpubл. 20.04.2008.
9. **Н.А. Пахомов, В.В. Молчанов, В.Н. Кашкин, Е.И. Немыкина, О.А. Парахин, А.С. Носков,**
Способ получения олефинов C3-C5 и катализатор для его осуществления
Патент РФ 2402514. Оpubл. 27.10.10.
10. **Н.А. Пахомов, В.В. Молчанов, Е.И. Немыкина, В.Н. Кашкин, М.П. Чернов, О.А. Парахин,**
Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования парафиновых углеводородов C3-C5,
Патент РФ 2448770. Оpubл. 27.04.2012.