

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Научный совет по катализу ОХНМ РАН



Ученые Института катализа



Конференция

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРОВ
И КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*к 70-летию со дня рождения
профессора Юрия Ивановича Ермакова*

15 - 17 июня 2005 г.

г. Омск

Новосибирск-2005

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Научный совет по катализу ОХНМ РАН

Конференция

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРОВ
И КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*к 70-летию со дня рождения
профессора Юрия Ивановича Ермакова*

15 - 17 июня 2005 г.

г. Омск

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск-2005

Организаторы конференции

- **Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**
- **Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск**
- **Омский научный центр СО РАН, Омск**
- **Научный совет по катализу ОХНМ РАН, Москва**
- **Федеральное агентство по науке и инновациям РФ, Москва**
- **Российский фонд фундаментальных исследований, Москва**

Оргкомитет выражает благодарность Омской государственной областной научной библиотеке им. А.С. Пушкина за содействие в проведении конференции

Организационный комитет

**В.А. Лихолобов (председатель, ИППУ СО РАН, г. Омск),
В.А. Захаров (зам. председателя, ИК СО РАН, г. Новосибирск),
А.М. Аладышев (ИХФ РАН, Москва), С.П. Губин (ИОНХ РАН,
г. Москва), В.К. Дуплякин (ИППУ СО РАН, г. Омск),
Б.Н. Кузнецов (ИХХТ СО РАН, г. Красноярск), А.Л. Лapidус
(ИОХ РАН, г. Москва), Г.В. Лисичкин (МГУ, г. Москва),
О.П. Паренаго (ИНХС РАН, г. Москва), Г.В. Плаксин (ИППУ
СО РАН, г. Омск), А.Н. Старцев (ИК СО РАН, г. Новосибирск),
В.Б. Шур (ИНЭОС РАН, г. Москва), Р.Х. Карымова (секретарь,
ИППУ СО РАН, г. Омск), Л.Я. Старцева (секретарь, ИК СО РАН,
г. Новосибирск)**

©Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2005

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

SINGLE SITE CATALYSTS – IDEAL MODELS FOR UNDERSTANDING STRUCTURE-FUNCTION RELATIONSHIPS

Bell Alexis T.

*Department of Chemical Engineering
University of California, Berkeley, USA
E-mail: bell@cchem.berkeley.edu*

Most heterogeneous catalysts consist of nanoparticles of a metal, metal oxide, or metal sulfide dispersed on a support. Such catalysts are difficult to characterize precisely even with modern analytical tools because the particles have a range of particle sizes and shapes. As a consequence, unambiguous definition of what is meant by a catalytically active site is not possible. This difficulty is severely reduced when the active sites are in the form of isolated metal cations or metal oxo groups, since now virtually all sites are identical, i.e., the sites take on a “molecular” character. For such materials it both experimental and theoretical methods can be used to a clear perspective of the composition and structure of the active site and its catalytic properties. This talk will examine several examples of such single-site catalysts.

The first illustration concerns Fe-porphyrin catalysts used for the epoxidation of olefins by H_2O_2 . Careful analysis of this reaction system has revealed the role of the axial ligand in controlling the catalyst activity and the selectivity with respect to H_2O_2 .

The second example examines the role of extra-framework Fe cations in Fe-ZSM-5 on the decomposition of N_2O and the effects of water vapor on this process.

The third illustration examines with the properties of isolated Cu^+ cations supported on mesoporous silica and exchanged into zeolites Y and ZSM-5 and the role of such cations in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate.

**СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: val@incat.okno.ru

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АНСАМБЛИ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ МАТРИЦАХ

Романовский Б.В.

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: bvromanovsky@mail.ru

Основная проблема при получении функциональных нанокompозитных систем, таких как металлические и оксидные нанесенные катализаторы, связана с необратимой агрегацией ультрадисперсных кластеров активного компонента в термодинамически и кинетически благоприятных условиях в крупные частицы, что приводит к потере уникальных свойств наноматериалов. В последние десятилетия это стимулировало развитие нового направления в науке о материалах — создание нанокompозитных материалов, в которых ультрадисперсные частицы включены в свободные пространства микро- и мезопористых молекулярных сит, имеющих систему пространственно высокоорганизованных пор и полостей размером 0,8-10 нм.

В настоящем докладе рассматриваются успехи в области синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов в матрицах молекулярных сит. Высокая термическая и химическая устойчивость этих силикатных материалов позволяет получать целевые нанокompозиты, которые могут функционировать в широком интервале температур и в умеренно агрессивных средах. Обсуждаются синтетические подходы к получению такого рода материалов путем *in-situ* трансформации полиядерных металлокомплексов, предварительно введенных в микро- и мезопоры молекулярных сит.

Ключевым моментом при приготовлении нанокompозитных материалов является выбор подходящего соединения-предшественника, который должен удовлетворять целому ряду химических и стерических требований. Кроме того, немаловажное значение имеет и подбор оптимальных условий для превращения соединения-предшественника в высокодисперсный оксидный нанокompонент. Рассмотрено также влияние пространственных ограничений,

которые накладываются порами молекулярных сит как своеобразными нанореакторами на химические процессы внутри них и на свойства образующихся нанокластеров.

Обсуждается применение различных экспериментальных методов для исследования физико-химических свойств этих новых функциональных материалов. Кроме того, рассмотрено их применение как эффективных катализаторов превращения неорганических и органических веществ.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАКРЕПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
НА НОСИТЕЛЯХ КАК ПОДХОДА К ФОРМИРОВАНИЮ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОГО
КОМПОНЕНТА В КАТАЛИЗАТОРАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Дуплякин В.К.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: dvk@incat.okno.ru

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Лапидус А.Л., Дергачев А.А.¹

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Москва*

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: albert@ioc.ac.ru

Рассмотрено современное состояние исследований в области каталитических превращений парафинов C₂-C₅ на цеолитах со структурой пентасила. Показано, что высокая активность и селективность модифицированных пентасилов обусловлены их специфическими кислотными свойствами, локализацией атомов промотора в элементах структуры, силой кислотных центров и электронным состоянием элементов-модификаторов. Обсужден возможный механизм каталитического действия пентасилов и сформулированы основные принципы подбора эффективных катализаторов ароматизации низкомолекулярных парафинов.

Актуальная задача квалифицированной переработки газообразных углеводородов в ценные химические продукты стимулировала поиск новых эффективных катализаторов, среди которых наиболее активными и селективными системами оказались цеолиты семейства пентасила [1-3]. В докладе обобщены результаты исследования закономерностей каталитического действия декатионированных и металлсодержащих пентасилов в превращениях низкомолекулярных парафинов.

Определены основные факторы, влияющие на активность и селективность металлсодержащих пентасилов в ароматизации низкомолекулярных парафинов: соотношение концентраций каркасных атомов, природа элемента-модификатора, его концентрация и локализация в структуре цеолитной матрицы, способ введения модифицирующей добавки, условия проведения реакции и предварительной обработки катализаторов. С применением комплекса современных физико-химических методов получены новые данные о природе активных центров пентасилов, механизме их формирования, составе координационной сферы, а также о силе и термостабильности протонных и апротонных кислотных центров.

Сравнение динамики образования продуктов превращения парафинов C_2-C_5 на металлсодержащих пентасилах показало, что ароматизация алканов представляет собой совокупность последовательных и параллельных реакций, первая из которых — образование ненасыщенных углеводородов. Основой механизма каталитического действия модифицированных пентасилов в ароматизации низкомолекулярных парафинов является участие сильных апротонных кислотных центров, включающих атомы металлов, в дегидрировании насыщенных молекул. Кроме того, апротонные кислотные центры участвуют в стадии отрыва гидрид-ионов от ненасыщенных молекул с образованием высокорекреационных аллильных интермедиатов. В свою очередь ароматические углеводороды могут быть получены как посредством последовательного отрыва гидрид-ионов от молекул олефинов с числом углеродных атомов не менее шести, так и в результате прямого взаимодействия двух аллильных катионов с одновременным отщеплением водорода.

Показана перспективность применения метода твердофазного модифицирования (топхимического взаимодействия оксидов цинка и галлия с цеолитной матрицей) для получения активных и селективных катализаторов ароматизации. Обсуждаются причины синергизма действия компонентов каталитической системы оксид галлия — пентасил-платина.

На основании каталитических и физико-химических данных сформулированы принципы подбора эффективных цеолитных систем, обеспечивающих ароматизацию парафинов C_2-C_5 с селективностью 65-70 %.

Литература

1. M.S. Scurrall, Appl. Catal., 32 (1987) 1.
2. X.M. Миначев, А.А. Дергачев, Успехи химии, 59 (1990) 1522.
3. Kh.M. Minachev, A.L. Lapidus, A.A. Dergachev, Proc. DGMK-Conference «Creating Value from Light Olefines — Production and Conversion», Hamburg, (2001) 189.

БИМТ – ОДНОСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ (НК – 360 °С)

Ечевский Г.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: egy@catalysis.nsk.su

БИМТ – нетрадиционная технология, позволяющая получать в одну каталитическую стадию три товарных топлива с малым содержанием серы: высокооктановые бензины, зимнее или арктическое ДТ, сжиженную ПБФ.

Такую возможность дает специально разработанный цеолитный катализатор ИК-30-БИМТ, который позволяет в одном диапазоне температур, давлений и скоростей подачи сырья проводить реакции крекинга, ароматизации, изомеризации, алкилирования и гидрообессеривания. При этом не требуется использования водорода со стороны. Катализатор ИК-30-БИМТ, по сравнению с известными цеолитными катализаторами, обладает пониженной крекирующей активностью, что приводит практически к отсутствию в продуктах реакции топливного газа, а также пониженной активностью в образовании поверхностного кокса, что позволяет перерабатывать сырье очень широкого фракционного состава.

Исследовано 13 различных нефтей, от самых легких до самых тяжелых, из различных регионов России (включая высокосернистые нефти Татарстана и высокопарафинистые нефти Калмыкии), а также 12 различных газовых конденсатов. Разработаны варианты технологии и катализаторов, позволяющие устойчиво перерабатывать все эти виды сырья. В связи с этим технический риск от внезапной смены сырья исключается. Гибкость технологии позволяет при смене сырья сохранять номенклатуру и качество получаемых топлив. При этом в получаемых топливах:

- октановое число бензинов от 80 до 95 пп по исследовательскому методу;
- содержание серы в бензине менее 0,001 % масс;
- содержание бензола в бензине составляет менее 1 % при общем содержании ароматических углеводородов не выше 35 – 40 %;
- температура замерзания дизельного топлива ниже минус 50 °С;
- цетановое число дизельного топлива не ниже 45 пп;
- содержание серы в дизельном топливе менее 0,05 % масс.

РОЛЬ НОСИТЕЛЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Захаров В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: zva@catalysis.nsk.su

Пионерские работы Ю.И. Ермакова, выполненные еще в конце 60х-начале 70х годов прошлого века, внесли существенный вклад в развитие представлений об активном компоненте нанесенных катализаторов полимеризации как поверхностных соединениях переходных металлов, образующихся при взаимодействии наносимого комплекса с поверхностными функциональными группами носителя. Эти представления послужили основой для разработки и исследования большого числа новых нанесенных катализаторов полимеризации различного состава.

В настоящем сообщении обсуждаются известные литературные данные и представлены новые экспериментальные результаты, на основании которых рассматриваются различные схемы формирования активного компонента нанесенных катализаторов полимеризации олефинов различного состава.

Методом ИКСДО получены данные о формировании активного компонента окиснохромового катализатора при взаимодействии паров CrO_3 с силикагелем, предварительно дегидроксилированным при температурах 250-800 °С. Показано, что CrO_3 взаимодействует с гидроксильными группами силикагеля с образованием хроматов различного состава (монохроматов, дихроматов и полихроматов). Монохроматы образуются при использовании силикагеля, дегидроксилированного при 250 °С, моно- и бихроматы в случае силикагеля, дегидроксилированного при 400 °С, бихроматы и полихроматы образуются на силикагеле, дегидроксилированном при 800 °С. На основании этих данных и данных об активности катализаторов в полимеризации этилена предполагается, что активным компонентом окиснохромовых катализаторов полимеризации являются поверхностные дихроматы и полихроматы.

Существенно иные схемы формирования активного компонента реализуются в нанесенных катализаторах на основе металлоценовых (цирконоценовых) комплексов. В этом случае в качестве активного компонента выступают поверхностные катионоподобные комплексы циркония, образование которых происходит с участием льюисовских кислотных центров носителей. Представлены экспериментальные данные и рассмотрены схемы формирования таких структур при использовании в качестве носителя силикагеля с нанесенным на него полиметилалюмоксаном (носитель SiO_2/MAO), оксидов алюминия с различной льюисовской кислотностью и высокодисперсного дихлорида магния. Найдено, что природа носителя существенно влияет на реакционную способность активных центров этих катализаторов, что приводит к резкому изменению молекулярной структуры полимера при переходе от нанесенных катализаторов $\text{SiO}_2(\text{MAO})/\text{цирконоцен}$ к нанесенным цирконоценовым системам, приготовленным с использованием в качестве носителей оксида алюминия и дихлорида магния.

Исключительным случаем, когда природа носителя практически не влияет на состав активного компонента, являются катализаторы, получаемые нанесением бис(имино)пиридильного комплекса $\text{Fe}(\text{II})$ на силикагель (взаимодействие с гидроксильными группами) и такие носители как оксид алюминия и дихлорид магния (взаимодействие с льюисовскими кислотными центрами). В этом случае реакционная способность активных центров в полимеризации этилена и молекулярная структура получаемого полимера практически не зависят от природы носителя.

ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ И ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА, КАК МОДИФИКАТОРЫ СВОЙСТВ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Бравая Н.М., Панин А.Н., Чуканова О.М., Файнгольд Е.Е., Сангинов Е.А.

Институт проблем химической физики РАН,

Черноголовка, Московская область

E-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru

Металлоценовые катализаторы на основе комплексов переходных металлов IVB Группы на протяжении последних 20 лет находятся в фокусе внимания как академической науки, так и промышленности. Несмотря на то, что пока они не стали весомыми конкурентами гетерогенным титан-магниевым катализаторам, возможности, которые они предоставляют, являются залогом их широкого практического применения. Привлекательными характеристиками являются высокая активность, прецизионный контроль стереоселективности, композиционного и фракционного состава в синтезе гомо- и сополимеров с участием α -олефинов, молекулярно-массовых характеристик полимеров, целенаправленный синтез двойных и тройных олефиновых сополимеров с широким комплексом свойств, а также новых полиолефинов. К сдерживающим факторам можно отнести отставание в разработке эффективных иммобилизованных металлоценовых версий, проявляющих стабильное каталитическое действие и не смывающихся с носителя в ходе полимеризации, а также непрактичность наиболее эффективных активаторов металлоценовых комплексов, таких как полиметилалюмоксан (MAO) или перфторфенилбораты. В связи с этим, актуальным остается поиск и исследование новых дешевых и эффективных способов активации и модификации каталитических свойств как гомогенных, так и иммобилизованных металлоценовых катализаторов.

В работе приведены примеры ряда новых путей активации гомогенных металлоценовых катализаторов с использованием комбинированного активатора, MAO/триизобутилалюминий (ТИБА). Рассматриваются вопросы,

связанные со степенью участия ТИБА в активации и модификации стереоселективности гомогенной металлоценовой каталитической системы в ходе полимеризации пропилена. Показана возможность модификации каталитических свойств (активность, стереоселективность) гомогенных металлоценовых систем под действием оснований Льюиса.

ПРОГРЕСС В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Иванчев С.С.

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН, Санкт-Петербург

E-mail: Ivanchev@SM2270.spb.edu

Анализируются основные этапы и научные основы технологических решений промышленной реализации процесса полимеризации и сополимеризации этилена — наиболее крупнотоннажного пластика широкого применения. Отмечается, что все этапы совершенствования технологии полимеризации связаны с созданием новых типов каталитических систем полимеризации и сополимеризации.

Особое внимание уделяется современным достижениям в области создания новых классов постметаллоценовых катализаторов на основе бис-иминных и бис(имино)пиридиновых комплексов тяжелых металлов, впервые полученных в середине 90-х гг. прошлого столетия, а также фенокси-иминных комплексов металлов IV группы, разработанных сравнительно недавно.

Рассмотрены результаты исследований новых постметаллоценовых каталитических систем, выполненных в Санкт-Петербургском филиале Института катализа СО РАН в последние годы.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция I

Молекулярный дизайн в приготовлении и исследовании нанесенных катализаторов

(УД-I-1÷УД-I-13)

Секция II

Катализ в процессах переработки углеводородного сырья

(УД-II-1÷УД-II-15)

Секция III

Каталитическая полимеризация олефинов (новые каталитические системы, состав и строение катализаторов, кинетика полимеризации и структура полимеров)

(УД-III-1÷УД-III-6)

MOLECULAR DESIGN OF NEW TYPE OF CATALYSTS PREPARED VIA TIN ANCHORING TECHNIQUE. EXCLUSIVE FORMATION OF ALLOY PHASES OR LEWIS ACID SITES ANCHORED TO THE METAL

Borbath Irina, Margitfalvi Jozsef L., Gobolos Sandor, Hegedus Mihaly,
Tompos Andras, Lonyi Ferenc, Lazar Karoly¹

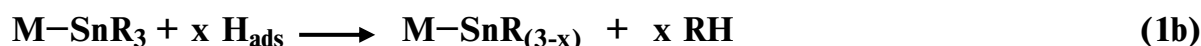
*Institute of Surface Chemistry and Catalysis, Chemical Research Center, Hungarian
Academy of Sciences, Budapest, Hungary*

¹*Institute of Isotopes, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences,
Budapest, Hungary*

E-mail: borbath@chemres.hu

Upon using method of Surface Organometallic Chemistry (**SOMC**) we have prepared new types of SiO₂ and Al₂O₃ supported Sn-M catalysts (M= Pt, Pd, Rh or Ru). Upon using this preparation method tin containing surface organometallic species (SOMS) anchored exclusively onto the supported metal can be obtained depending on the conditions and the mode of surface modification. The versatility of catalysts obtained in this way is attributed to different forms and altered environment of tin. This method consists of the sequential anchoring of slab-like Sn-alkyl species to a continuous, two-dimensional M or Sn-M alloy surface, followed by stepwise decomposition of these anchored species using either hydrogen or oxygen. In a case of Pt catalysts in the above slabs the number of Sn atoms is different and can reach a value of 3. Decomposition of SOMS in hydrogen or oxygen resulted in the formation of supported alloy-type Sn-M surface species or Lewis-acid type sites consisting of SnO_x species anchored onto the active metal, respectively. This catalyst preparation method is an excellent example of highly controlled nano-scale “surface engineering”. Catalysts prepared in this way showed unique properties in different reactions.

The basis of our approach is the use of Controlled Surface Reactions (**CSRs**) with the involvement of tin tetraalkyls. In the formation of multilayered SOMS the following reactions can be considered:

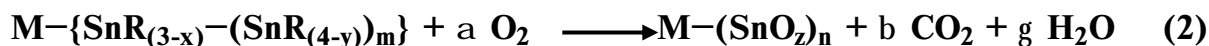


In reaction (1b) the key issue is to achieve *coordinative unsaturation* of surface organometallic species formed. Reaction (1c) provides the multilayer tin coverage on the metal.

As emerges from FTIR data of adsorbed CO and Mossbauer measurements on Sn-Pt/SiO₂ catalyst the platinum nanoclusters are strongly diluted by tin and the

most abundant form of tin is Sn-Pt alloy (85-100 %, depending on the Sn/Pt_s ratio). The Sn/Pt_s ratio was increased up to 2.5 resulting in at least two types of supported bimetallic nanoclusters: the Pt-rich and Sn-rich alloy phases.

The novelty is ascribed to the formation of different *Lewis-acid type active sites* at the top of the supported platinum nanoclusters. In the new approach the decomposition of tin organometallic species was carried out in the presence of oxygen by using Temperature Programmed Oxidation and can be written as follows:



Upon changing conditions of CSRs used for tin anchoring variety of tin containing entities, such as (i) tin enriched platinum, (ii) Sn-Pt alloy phases, (iii) SnO_x species anchored directly to the Pt surface, (iv) SnO_x species at the Pt-support interface, (v) SnO_x species at the support, can be formed. Different spectroscopic techniques, such as FTIR, XPS, Mossbauer and methods of computational chemistry were applied to study the formation of “metal ion-metal nanocluster” type ensemble sites and the activation of different carbonyl compounds and CO molecule.

In these supported Sn-Pt catalysts the Lewis-acid type active sites, i.e., SnO_x species, or electron deficient Sn^{δ+} entities formed in the atomic closeness of supported platinum nanoclusters were involved in the creation of "metal ion-metal nano-cluster" ensemble sites. The formation of the above species has been evidenced by chemisorption, Mossbauer and FTIR spectroscopy. The atomic closeness of ionic and metallic species provides unusual activity and selectivity to these catalysts in variety of reactions. Sn-Pt/SiO₂ catalysts showed high, "reactant induced" activity and unprecedented selectivity in the gas and liquid phase hydrogenation of unsaturated aldehydes into unsaturated alcohols. The *in situ* formation of Sn⁺⁴ species in the presence of crotonaldehyde and hydrogen has been verified by *in situ* Mossbauer and FTIR spectroscopy.

In this way new type of Sn-Pt/Al₂O₃ and Sn-Pt-Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts with decreased aromatization and increased isomerization selectivity were also prepared. Sn-Pt/SiO₂ catalysts containing SnO_x moieties anchored to platinum showed high activity in low temperature oxidation of CO by molecular oxygen.

In this lecture details on the (i) design, (ii) preparation, (iii) characterization and (iv) testing of new catalytic compositions containing highly active “metal ion-metal nanocluster” type active site ensembles will be demonstrated and discussed.

PALLADIUM AND COBALT CATALYZED OXIDATIONS OF MONOTERPENES

Gusevskaya E.V.

Departamento de Quimica, Universidade Federal de Minas Gerais,

Belo Horizonte, Brasil

E-mail: elena@ufmg.br

Sufficiently abundant monoterpenes are a natural and sustainable supply of important ingredients and intermediates for the flavor and fragrance industry, which is essentially based on the chemistry of terpenes. Their selective oxyfunctionalization can extend the utilization of these cheap natural products. For several years, we have been interested in oxidative transformations of limonene, β -pinene, α -pinene, camphene and myrcene. Most of the compounds obtained have a pleasant scent with a flower or fruit tinge and could be used as components of synthetic perfumes. Here, we will review our new and recently published results in this field.

Palladium catalyzed oxidation

We have developed selective catalytic oxidations of limonene and **B**-pinene into allylic acetates in PdCl₂(cat)/CuCl₂(cat)/O₂ and Pd(OAc)₂(cat)/H₂O₂ systems, respectively. A conventional Wacker catalyst (PdCl₂/CuCl₂) has been used to promote a novel oxidative cyclization of myrcene giving new acetates with a cyclopentane skeleton. We have also developed a chloride-free catalytic combination Pd(OAc)₂/BQ/Cu or Mn acetates for the aerobic oxidation of limonene. A good control of chemo- and regioselectivities has been achieved through the addition of *p*-toluenesulfonic acid. The products of the oxidations mentioned above seem to arise *via* the intermediate formation of **p**-allyl Pd complexes, with CuCl₂ (if any) having behavior far exceeding that of a simple reoxidation agent. The role of CuCl₂ has been recently clarified studying the reactions of these monoterpenes with palladium(II) complexes by *in situ* NMR. Various **p**-allyl palladium complexes have been detected and their interaction with CuCl₂ has been investigated. The results clarify the mechanism of allylic oxidation of these substrates mediated by Pd(II)/Cu(II)-based catalytic systems.

In the case of camphene, the only allylic hydrogen is at a bridgehead position and not easily abstracted, so allylic oxidation products are not expected. Indeed, its oxidation with H₂O₂ catalyzed by Pd(OAc)₂ results in glycol derivatives,

whereas a Pd(II)/NO_n⁻ catalytic system promotes its stereoselective oxidative coupling and further oxidation of the resulting diene in a novel β,γ-unsaturated ketone. We have recently studied by *in situ* NMR the interaction of camphene with Pd(II) complexes and discovered a Pd catalyzed reaction of its highly regio and stereoselective deuteration. Palladium hydride and palladium deuteride intermediates have been detected by ¹H and ²H NMR, respectively. Similar mechanisms for the deuteration and oxidative coupling of camphene have been proposed, which involve the formation of δ-vinyl Pd hydride intermediates.

Cobalt catalyzed oxidation

A CoCl₂ catalyzed homogeneous autoxidation of limonene, α-pinene and β-pinene have been studied. In acetic acid, the reactions give a complex mixture of products, while in acetonitrile, good chemoselectivities for epoxidation and/or allylic oxidation products have been obtained. Limonene and α-pinene give both allylic oxidation and epoxidation products (ca. 1/1). On the other hand, oxidation of β-pinene leads essentially to allylic products, i.e., highly valuable pinocarveol, pinocarvone, myrtenol and myrtenal, with selectivity of up to 85 %.

Later, we have developed heterogeneous versions of this system, which offer not only important technological and environmental advantages, being very easily separated and recovered compared to their homogeneous counterparts, but also present better catalytic performance showing higher reaction selectivities (up to 95 %). Sol-gel Co/SiO₂ and magnetites Fe_{3-x}M_xO₄ doped with Co or Mn have been used as active and recyclable heterogeneous catalysts for the oxidation of some monoterpenes under solvent free conditions. The catalysts undergo no metal leaching and can be recovered either by filtration or magnetically (in the case of magnetites) and reused.

НОВЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ АКТИВНОГО ЦЕНТРА КАТАЛИЗАТОРА ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКА

Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Низовский А.И.¹, Ларина Т.В.¹,
Паукштис Е.А.¹, Гуляева Т.И., Дуплякин В.К.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: obelska@incat.okno.ru.

Методом поверхностного гидротермального синтеза из традиционных хлоридных предшественников получены глубоко гидролизованные формы платиновых комплексов на поверхности оксида алюминия. Лигандный обмен синтезированных гидроксокомплексов с гидроксированной поверхностью оксида алюминия позволил реализовать эффект сильного взаимодействия металл – носитель, в результате которого получена высокодисперсная каталитическая система со свойствами металла, отличными от восстановленной металлической платины.

Методом поверхностного гидротермального синтеза из традиционных хлоридных предшественников получены глубоко гидролизованные формы платиновых комплексов на поверхности оксида алюминия. Состав поверхностных комплексов исследован методами ЭСДО, EXAFS. Установлено, что глубина гидролиза достигает четвертой (а в некоторых системах более высокой) степени.

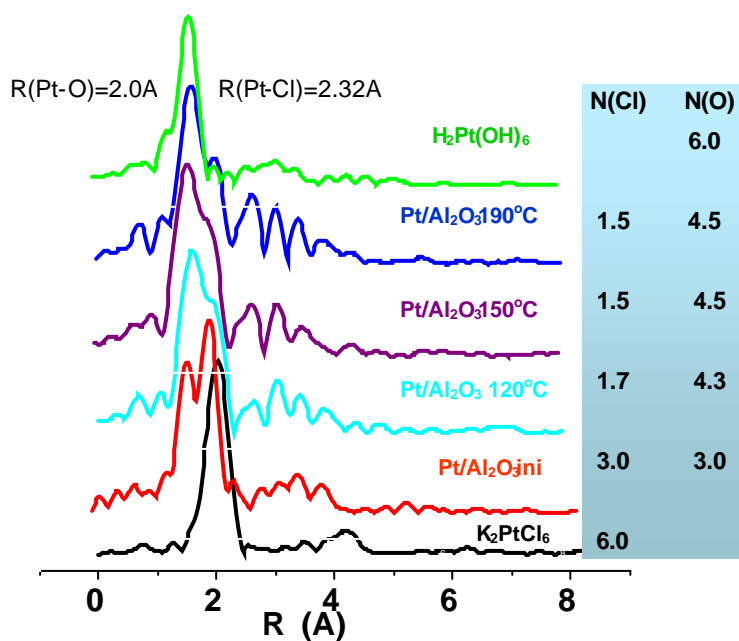
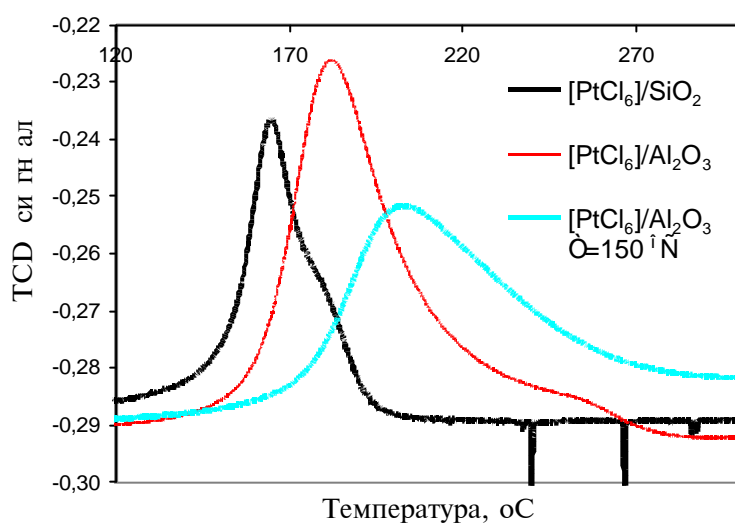


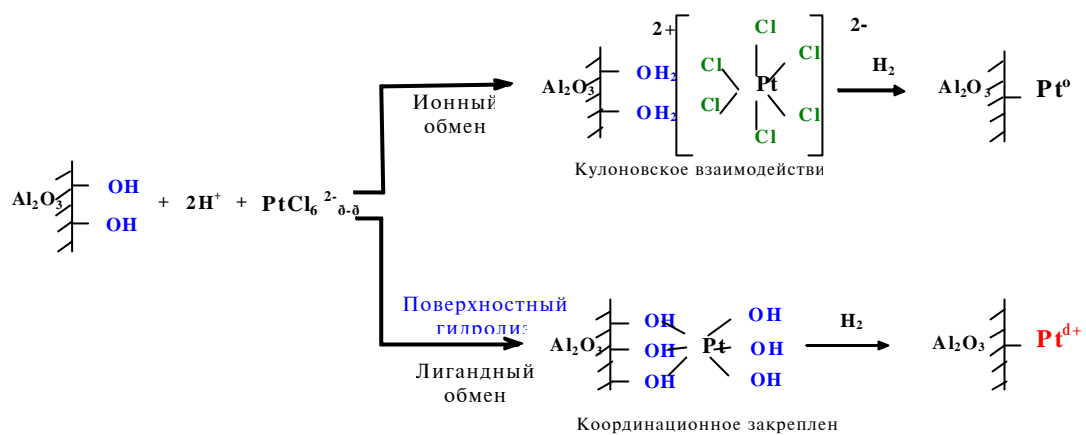
Рис. 1. Спектры EXAFS и координационные числа поверхностных комплексов.

Использование полученных систем привело к более прочному по сравнению с хлоридным предшественником взаимодействию с носителем, что было доказано методами градиентного элюирования (ГЭ), термопрограммированного восстановления (ТПВ) и термопрограммированной десорбции водорода (ТПД). Методом ГЭ показано уменьшение степени десорбции закрепленных комплексов с 95 до 45 %. При исследовании полученных систем методами ТПВ и ТПД наблюдалось смещение максимумов спектров в область более высоких температур.



Прочно закрепленный на поверхности оксида алюминия предшественник, полученный методом поверхностного гидротермального синтеза, после соответствующих термообработок обеспечил высокую дисперсность нанесенного металла. Тестирование катализаторов в модельной реакции гидрирования бензола показало, что часть нанесенной платины, благодаря прочному взаимодействию с носителем, не проявляет свойства традиционных металлических центров, что дает основание предполагать ее ионный характер.

На основании полученных данных выдвинуто представление о механизме закрепления гидролизованых форм платины на поверхности носителя. При реализации условий поверхностного синтеза гидроксокомплексов, вероятно, происходит закрепление предшественника по механизму лигандного замещения (обмен ОН группами).



Последующая поликонденсация гидроксоструктур платины и оксида алюминия (стадия сушки и термообработки) способствует реализации эффекта сильного взаимодействия платины с носителем.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДА АКТИВНЫХ В ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Белых Л.Б., Горемыка Т.В., Скрипов Н.И., Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет, Иркутск

E-mail: belykh@chem.isu.ru

Фосфиновые комплексы палладия(II) являются предшественниками каталитически активных форм в различных процессах органического катализа, в том числе и в реакциях гидрирования ненасыщенных соединений. В докладе на примере каталитических систем на основе комплексов палладия с первичными, вторичными и третичными фосфинами проанализированы основные закономерности процессов формирования и функционирования наноразмерных катализаторов гидрирования под действием различных восстанавливающих агентов (водород, гипофосфит натрия, триэтилалюминий).

В результате детального исследования взаимодействия $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ с фосфинами (PPh_3 , RPh_2 , RH_2Ph , RH_3) в инертной атмосфере установлено, что в зависимости от условий возможно превращение исходных комплексов по различным маршрутам (комплексобразование, обмен ацидолигандов, редокс-процесс), приводящим к образованию моноядерных комплексов Pd(II) или Pd(0), би- и трехядерных комплексов Pd(II), Pd(I) и наночастиц диаметром 2-3 нм, содержащих μ -фосфиниденовые лиганды и координированные фосфины.

Особое внимание уделено вопросам эволюции рассматриваемых систем под действием восстановителей и в процессе катализа. Общей закономерностью взаимодействия комплексов палладия(II) с фосфорорганическими лигандами с различными восстанавливающими агентами является формирование микрогетерогенных систем. Природа образующихся наночастиц (металлическое ядро или ассоциаты полиядерных комплексов палладия с фосфидными, фосфиниденовыми лигандами, на

которых иммобилизованы кластеры Pd(0)) зависит от соотношения скоростей восстановления Pd(II) и деструкции фосфорорганических лигандов, которые в свою очередь определяются не только природой восстановителя, но и атмосферой процесса (водород или аргон), соотношением восстановитель/палладий. Приводятся общие схемы формирования и свойства микрогетерогенных палладиевых катализаторов гидрирования.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: drozdov@incat.okno.ru

Установлены некоторые закономерности, отражающие взаимосвязь молекулярного (кристаллохимического) строения компонентов катализатора крекинга с его супрамолекулярным (пространственным) строением. Сформулированы требования к пористой структуре (текстуре) катализаторов крекинга для переработки различного углеводородного сырья в разных технологических режимах. Рассмотрены причины изменения фрагментов пористой структуры катализаторов под воздействием реакционной среды и в условиях регенерации.

Современный катализатор крекинга имеет сложное строение [1]. Основной активный компонент - модифицированный цеолит типа Y – распределен в многокомпонентной матрице. Матрица, являющаяся наполнителем и связующим, в свою очередь, состоит из фазы композитов оксид Al-монтмориллонит и фазы алюмосиликата.

Наряду с созданием оптимального химического, фазового состава и природы каталитически активной поверхности, формирование заданного супрамолекулярного строения (текстуры) является одной из фундаментальных задач научного конструирования катализаторов крекинга [2].

Разнообразие исходного перерабатываемого углеводородного сырья, а также различные технологические условия проведения процесса требуют создания ассортимента современных катализаторов крекинга различного состава и строения.

В данной работе установлены некоторые физико-химические закономерности, отражающие взаимосвязь молекулярного, кристаллохимического строения компонентов катализаторов с пространственным строением катализаторов в целом. Показана эволюция молекулярного и текстурного дизайна промышленных катализаторов, разработанных совместно ИППУ СО РАН и ОАО «Сибнефть-ОНПЗ», (серия «КМЦ» и «Люкс»),

приведшая к созданию катализаторов крекинга по каталитической активности и селективности превышающих мировой уровень.

Сформулированы требования к пористой структуре катализаторов крекинга для переработки вакуумного газойля и смешанного тяжелого углеводородного сырья.

Таблица 1. Характеристики текстуры исходных катализаторов.

Катализатор, марка	$S_{БЭТ-N_2}$, м ² /г	* $V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	$R_{\text{мезо}}$, А	$R_{\text{макро}}$, А
КМЦ-96	173 ± 5	0.019	0.267	0.227	31	1750
КМЦ-97	236 ± 7	0.012	0.412	0.301	35	2150
ЛЮКС	295 ± 3	0.030	0.452	0.286	30	1845

*- $\Delta = \pm 0.002$.

Показано, что трехмодальное распределения пор определяется особенностью строения основных компонентов и степенью их взаимодействия.

Микропоры формирует цеолит, и их объем зависит не только от его содержания, но и от типа (P3ЭУ, P3ЭНУ, ультрастабильный Y), степени кристалличности. Важным и необходимым условием является незначительное снижение объема микропор в катализаторе при его эксплуатации.

Наиболее узкие мезопоры (30-40 А) формируют алюмосиликат, а область более крупных мезопор связана с образованием композиции оксид алюминия – монтмориллонит разного состава.

Так как катализаторы данного типа предназначены для переработки тяжелого и смешанного углеводородного сырья, то наличие значительного объема транспортных макропор ($V_{\text{макро}} > 0.2$ см³/г) с размерами более 800 А ($D_{\text{макро}} > 10 d_{\text{молекулы}}$) является необходимым. Эта область сформирована композицией Al₂O₃ – монтмориллонит.

В работе дополнительно рассмотрены вопросы стабильности текстуры данных катализаторов в условиях их эксплуатации.

Показано, что под воздействием реакционной среды и условий регенерации пористая структура катализаторов изменяется, прежде всего, за

счет спекания наименее термостабильного компонента матрицы — алюмосиликата.

Несущественное изменение области макропор, сформированной композицией оксид алюминия — монтмориллонит, указывает на ее фазовую устойчивость в условиях реакционной и воздушно-паровой среды.

Литература:

1. В.П. Доронин, Т.П. Сорокина //Нефтепереработка и нефтехимия, 2000. №11. С.22-25.
2. В.А. Дроздов, В.П. Доронин //Нефтепереработка и нефтехимия, 2000. №11. С.26-30.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ ДЛЯ КАТОДОВ ТПТЭ ПУТЕМ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Шикина Н.В., Лисицын А.С.,
Охлопкова Л.В., Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Шалагина А.Е.,
Барнаков Ч.Н.¹, Масао Сакашита², Такаши Ижима³, Кеничиرو Тадокоро³,
Тарасевич М.Р.⁴, Богдановская В.А.⁴

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Институт угля и углехимии СО РАН, Кемерово*

²*JATIS, Tokyo, Japan*

³*Nippon Steel Corporation, Japan*

⁴*Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

E-mail: zri@catalysis.ru

Разработаны методы получения двух типов углеродных нановолокон (УНВ) путем разложения метана и этилена на сплавных катализаторах $65\text{Ni}25\text{Cu}$ и $62\text{Fe}8\text{Ni}$, и аморфного углерода (АУ) пиролизом нефтяного кокса. Полученные УНВ изучены методами ПЭМ, СЭМ и РФА и химического анализа. Приготовлены нанесенные высокодисперсные Pt катализаторы, которые охарактеризованы физическими методами, включая EXAFS и адсорбцию CO. Выполнены электрохимические исследования катализаторов в составе катода твердополимерного топливного элемента (ТПТЭ).

В области создания твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ) выполнен значительный объем исследований и технологических разработок. Твердополимерные ТЭ используются в качестве экологически чистых источников энергии в транспортных и стационарных энергоустановках. Ввиду того, что ТПТЭ обеспечивают значительную удельную плотность энергии, они перспективны в качестве компактных источников электроэнергии для микрокомпьютеров и переносных средств связи вместо традиционных литий-ионных батарей.

Электродная сборка, входящая в состав ТПТЭ, включает анод- и катод содержащие электрокатализаторы, а также ионообменную мембрану, расположенную между двумя электродными слоями - анодным и катодным. В качестве катализаторов обычно используют благородные металлы, такие как Pt

и Ru, нанесенные на углеродные носители. Большое значение имеет дисперсность металлов, их удельная поверхность в катализаторе и удельная каталитическая активность.

Важным параметром также является эффективность транспорта реагентов в электродных слоях ТПТЭ, определяемая структурой и морфологией частиц, удельной поверхностью, распределением пор по размерам и другими характеристиками носителя.

В настоящее время существуют две важные научные проблемы:

- выбор оптимального углеродного материала, используемого в качестве носителя электрокатализатора катода;
- нанесение элементов активного компонента в оптимальном составе, концентрации и дисперсности.

Различные типы углеродных материалов и сажи с высокой мезопористостью ($> 75 \text{ м}^2/\text{г}$) и степенью графитизации широко используются как носители для катализаторов топливных элементов типа Vulcan XC72R, Black Pearls BP 2000 (Cabot Corporation), Ketjen, Denka, etc. и т.д.

В ИК СО РАН разработаны методы синтеза углеродных нановолокон (УНВ) разложением метана, этилена и других углеводородов на 3-d переходных металлах. Есть три типа УНВ, отличающиеся структурой: с слоями углерода, расположенными перпендикулярно к оси волокна (колода игральные карты), под углом 45° к оси (морфология рисунка "елочка") или параллельно оси, с образованием многостенных нанотрубок. Уникальные структурные особенности этих УНВ (Baker и др., Rostrup-Nielsen и др., Geus и др., de Jong и др.) делают их привлекательными кандидатами для носителей Pt катализаторов. В данной работе мы рассмотрим два типа УНВ (0° и 90°) и один тип аморфного углерода (АУ) для приготовления электрокатализаторов для катода.

Рентабельность ТПТЭ достигается путем снижении содержания Pt, прежде всего в катоде, поэтому целью многих исследователей является снижение Pt в катоде до $0.02 \text{ мг}/\text{см}^2$, что может быть достигнуто следующими методами:

1. Целенаправленный синтез углеродного носителя, позволяющего нанести высокие концентрации наноразмерных частиц Pt и достичь однородного

распределения частиц по размеру в 2-3 нм, предпочтительно около 2 нм. В этом случае может быть достигнута меньшая толщина катодного комплекса, и, следовательно, более высокая скорость транспорта кислорода и удаления H_2O , при снижении общего содержания Pt в электрокатализаторе.

2. Использование сплава Pt с 3d-переходными металлами. Этим можно достичь повышения активности каждой частицы, ингибировать спекание Pt и снизить содержание Pt в каждой частице и, следовательно, во всем катоде.

3. Активация поверхности носителя нанесением порфириновых комплексов.

В докладе будут представлены следующие основные результаты, полученные в ИК и нашими коллегами из других институтов:

1. Разработка оптимальной процедуры получения двух типов УНВ на сплавных катализаторах: на $65\text{Ni}25\text{Cu}$ с слоями перпендикулярными к оси нити ($\alpha = 90^\circ$) и на $62\text{Fe}8\text{Ni}$ типа нанотрубок с слоями, параллельными оси нити ($\alpha = 0^\circ$) и АУ, приготовленного пиролизом нефтяного кокса.

2. Изучение УНВ методами ПЭМ, СЭМ и РФА и химического анализа.

3. Нанесение платины на УНВ и АУ.

4. Изучение катализаторов методами ПЭМ, СЭМ и РФА и химического анализа

5. Измерение адсорбции СО на нанесенных Pt катализаторах.

6. Исследование катализаторов методом EXAFS.

7. Электрохимические измерения.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЕ ОКСИДА ЦИНКА В Cu/ZnO КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Ищенко А.В., Зайковский В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: viz@catalysis.nsk.su

Известно, что медно-цинковые катализаторы Cu/ZnO обладают высокими активностью и селективностью в низкотемпературном синтезе метанола [1]. Несмотря на большое число работ по исследованию этих катализаторов, природа их активных центров и, в частности, состояние меди в них до сих пор являются предметом широкой дискуссии [2]. Настоящая работа посвящена изучению структурных изменений катализаторов Cu/ZnO, возникающих после проведения реакции либо окислительно-восстановительных обработок. В качестве объектов исследования были использованы образцы аномальных твердых растворов ионов меди в анионно-модифицированном оксиде цинка – а.м.-Cu_{0,08}Zn_{0,92}O. Оксиды этого состава образуются в процессе термического разложения гидроксокарбоната меди и цинка (Zn,Cu)₅(OH)₆(CO₃)₂ при температурах не более 500-550°C и содержат остаточные анионные группы CO₃²⁻ и OH⁻. В качестве образца сравнения был исследован образец а.м.-ZnO, полученный разложением гидроксокарбоната цинка.

Для исследования микроструктуры образцов использовали электронный микроскоп JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по линиям 0.14 нм. Для интерпретации снимков высокого разрешения использовали многослойный метод расчета изображений просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) [3].

По данным ПЭМВР в структуре кристаллов окисленных на воздухе при 350 °C образцов а.м.-ZnO и а.м.-Cu_{0,08}Zn_{0,92}O имеется большое число протяженных дефектов упаковки базальных плоскостей (002), а также дислокационные призматические смещения атомов. Можно предположить,

что дефекты этого вида возникают в процессе фазового перехода гидроксокарбонатных форм соединений в а.м.-оксиды [4]. Данные ПЭМВР показывают также, что а.м.-кристаллы содержат кроме сквозных пор с размерами 5-7 нм, также и замкнутые внутриобъемные мезопоры с размерами 2-3 нм, не имеющие выхода на внешнюю поверхность. Образование внутриобъемных мезопор можно объяснить стоком атомных вакансий кристалла, образующихся при неполном удалении анионных групп CO_3^{2-} и OH^- при терморазложении гидроксокарбоната и переходе его в а.м.-оксид. Указанные процессы структурных трансформаций характерны для образования как а.м.- ZnO , так и а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$.

По данным ПЭМВР окисленные образцы (исходное состояние) не содержат выделений металлической, либо окисленной меди. Восстановительная обработка при 270°C приводит к образованию частиц Cu^0 как на внешней поверхности кристаллов а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$, так и внутри их объема. Размеры частиц меди, локализованных на внешней поверхности медно цинкового оксида, составляют 3-10 нм. Внутри кристаллов а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$ металлическая медь образует кластеры с размерами 2-3 нм, размещенные в замкнутых мезопорах. Установлено, что кристаллические решетки кластерных частиц Cu^0 и матрицы а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$ когерентны с параллельностью направлений: $[001]\text{ZnO} \parallel [111]\text{Cu}^0$. Аналогичную структуру имеют катализаторы, обработанные реакционной смесью. Последующая обработка восстановленного образца в потоке He с 0.02 об % O_2 при 270°C приводит к окислению (реокислению) меди, локализованной на поверхности а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$ и возвращению ионов Cu^{2+} в объем кристалла. При этом кластерная медь, находящаяся во внутренних мезопорах, остается в металлическом состоянии.

Кристаллографический анализ показал, что твердые растворы меди в оксиде цинка возникают только в фазах а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$, содержащих структурные дефекты. Подвижность меди приводит к обратимым изменениям состава твердых растворов а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$ вследствие перемещения атомов меди из объема кристалла на его поверхность при восстановительной обработке и обратно — после реокисления образца. Поверхностная медь сегрегируется в виде частиц металла, а растворенные

ионы локализуются в объеме кристаллов а.м.- $\text{Cu}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$ на структурных дефектах. Обратимый транспорт меди становится возможным вследствие диффузии ионов Cu^{2+} по протяженным дефектам дислокационного типа.

Литература

1. C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer et al. J. Catal. 2003. V.216. P.110.
2. Т.М. Yurieva, L.M. Plyasova, V.I. Zaikovskii et al. Phys.Chem.Chem.Phys. 2004. V.6. P.4522.
3. Дж. Каули. Физика дифракции. М.: Мир. 1979.
4. Зайковский В.И., Плясова Л.М., Зиборов А.В. и др. //Ж. стр. химии 1990. Т.31. №.5. С.8-14.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ И АНТРАЦИТОВ

Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Микова Н.М., Зайковский В.И.¹

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: bnk@icct.ru, inm@icct.ru

Для палладиевых катализаторов, полученных нанесением H_2PdCl_4 на углеродные подложки из терморасширенного природного графита и химически модифицированных антрацитов, характер распределения и размер частиц нанесенного палладия в значительной степени определяется природой исходного материала и применяемым способом формирования пористой структуры подложки. В процессе нанесения H_2PdCl_4 на углеродную поверхность происходит частичное или практически полное восстановление палладия, в зависимости от способа приготовления углеродной подложки. Наиболее равномерное распределение наноразмерных частиц палладия наблюдается на носителях из терморасширенного графита. Осуществлен подбор условий синтеза углеродных подложек из графитов и антрацитов, обеспечивающих преимущественное формирование в палладиевых катализаторах частиц металла размером 1-2 нм или их ассоциатов, либо локализацию металла внутри узких микропор.

Обнаружено существенное различие в гидрирующей активности катализаторов, отличающихся состоянием нанесенного палладия. Наиболее высокую активность в гидрировании гексена-1 и циклогексена проявляют катализаторы, содержащие ассоциаты наноразмерных частиц палладия. Пониженной активностью отличаются катализаторы, для которых характерна локализация палладия внутри узких микропор углеродной подложки. Активность таких катализаторов в реакции гидрирования гексена-1 превышает от нескольких до десятков раз их активность в гидрировании циклогексена.

Наблюдаемые эффекты обсуждены с позиций наличия сильного взаимодействия с углеродной подложкой локализованного в микропорах металла и затрудненной диффузии молекул реагентов и продуктов в микропорах носителя.

ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ ЦИРКОНИЙСУЛЬФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ

Лавренов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К., Зайковский В.И.¹,
Паукштис Е.А.¹, Бальжинимаев Б.С.¹

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: lavr@incat.okno.ru

Представлены результаты оптимизации химического состава и изучения физико-химических свойств нанесенных цирконийсульфатных катализаторов, активных и селективных в жидкофазном алкилировании изобутана бутенами. Показано, что достижение высокой каталитической активности сульфатированного диоксида циркония (SZ), диспергированного на поверхности силикагеля, связано с формированием дефектного кристаллического SZ с размером частиц порядка 1-3 нм.

Прогресс индустриального алкилирования изобутана бутенами в основном связывается с переходом от использования жидких кислот к применению твердых катализаторов. Среди последних особый интерес вызывают системы на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ), позволяющие осуществлять реакции изомеризации и алкилирования углеводородов в “мягких” температурных условиях. При этом до сих пор мало изученной особенностью конструирования цирконийсульфатных катализаторов остается формирование дисперсных состояний SZ, достигаемое в результате нанесения активного компонента на поверхность пористых матриц. Такие состояния могут определять более высокие показатели активности и селективности нанесенных цирконийсульфатных систем по сравнению с массивным SZ. В настоящей работе представлены результаты оптимизации химического состава и изучения физико-химических свойств нанесенных SZ-систем применительно к процессу жидкофазного алкилирования изобутана бутенами.

В качестве носителей для SZ использовались силикагель и γ -оксид алюминия. Для синтеза катализаторов применялась как многократная, так и однократная пропитка носителей раствором нитрата цирконила различной концентрации с последующей обработкой в аммиачной среде сульфатом аммония и прокаливанием.

Содержание диоксида циркония в катализаторах варьировалось от 9,5 до 39 мас. % для силикагелевого носителя и от 6,2 до 29,8 мас. % при использовании в качестве матрицы оксида алюминия. Изучение свойств катализаторов в жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами проводилось в автоклаве с перемешиванием реакционной среды, а также на проточно-циркуляционной установке в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Высокие показатели активности (степень превращения бутенов не менее 90 %, выход жидкого алкилата 1,5-1,8 г на г превращенных бутенов) нанесенных цирконийсульфатных систем проявлялись, начиная с содержания ZrO_2 не менее 10-15 мас. %. Проведение рентгено-фазового анализа катализаторов не позволило обнаружить фаз диоксида или сульфата циркония. Формирование высокодисперсных частиц диоксида циркония на поверхности силикагельного носителя было подтверждено методом электронной микроскопии высокого разрешения. Сопоставление микроскопических данных с каталитическими свойствами образцов позволяет прийти к выводу о том, что развитие реакции алкилирования на нанесенных системах, так же как и на массивных, обеспечивается формированием диоксида циркония в кристаллическом состоянии. При содержании менее 15 мас. % диоксид циркония оказался сформирован в виде аморфных “корочек” на частицах силикагеля. При дальнейшем увеличении содержания ZrO_2 и росте каталитической активности на микрофотографиях проявляются области с частицами ZrO_2 , имеющими размеры порядка 1-3 нм и упорядоченную структуру, характерную для кристаллических модификаций диоксида циркония.

Катализатор, полученный на основе силикагельного носителя и содержащий около 20 мас. % ZrO_2 , является более селективным по сравнению с массивным SZ и SZ, нанесенным на оксид алюминия. При этом он позволяет достигать практически тех же показателей процесса, что и при алкилировании с использованием концентрированной серной кислоты: изоалканы C_8 составляют не менее 80 мас. % в составе жидкого алкилата при отношении триметилпентанов и диметилгексанов около 6, а доля легких углеводородов C_5 - C_7 ограничивается примерно 10 мас. %.

По данным инфракрасной спектроскопии о низкотемпературной сорбции монооксида углерода, полученный высокоселективный катализатор характеризуется и наиболее однородным распределением поверхностных кислотных центров Льюисовской природы, образованных координационно-ненасыщенными катионами Zr^{4+} .

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al₂O₃ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСОПЛАТИНАТОВ

Лисицын А.С., Охлопкова Л.Б., Бельская О.Б.¹, Дуплякин В.К.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail: liss@catalysis.nsk.su

С помощью УФ-спектроскопии, ЯМР, ТПВ и хемосорбционных методов исследованы образцы, приготовленные нанесением (NMe₄)₂[Pt(OH)₆] на поверхность γ-Al₂O₃ с последующей термообработкой в окислительной и/или восстановительной среде; проведено их сравнение с катализаторами, получаемыми из традиционного предшественника металла (H₂PtCl₆).

Как и платинахлороводородная кислота, гидроксокомплексы оказываются способны к быстрому закреплению на поверхности оксида алюминия, позволяя вводить в катализатор адсорбционным способом до 2-3 мас. % Pt и локализуясь преимущественно вблизи внешней поверхности зерен носителя. Вместе с тем, иммобилизация гидроксоплатината протекает по механизму лигандного обмена и имеет место даже в щелочной среде (рН >8), когда ионы [PtCl₆]²⁻ полностью остаются в растворе. Поскольку сильное взаимодействие с носителем реализуется уже на стадии нанесения гидроксокомплекса, дополнительная термообработка полученных образцов в окислительной атмосфере становится необязательной, и максимальная дисперсность металла в этом случае достигается при прямом восстановлении нанесенного предшественника. После восстановления в оптимальных условиях (H₂, ~400 °С) дисперсность платины в образцах, полученных из гидроксоплатината, близка к 100 %. Наряду с этим, катализаторы характеризуются и достаточно высокой устойчивостью к спеканию при термообработках в более жестких условиях (сопоставимой со стабильностью аналогичных образцов, приготовленных из H₂PtCl₆); пример дан в таблице.

Табл. 1. Данные хемосорбционных измерений для образцов 0.5%Pt/ γ -Al₂O₃, приготовленных из 2-х предшественников и восстановленных в жестких условиях.

Исходный комплекс Pt	Обработка в токе H ₂ при 500 °С	Дисперсность платины (%) [*]			
		ОС	ОТ	НТ	СО
H ₂ PtCl ₆	1 ч	-	71	67	91
“	10 ч	46	62	67	80
(NMe ₄) ₂ [Pt(OH) ₆]	1 ч	-	68	67	79
“	10 ч	50	63	67	79

^{*}По хемосорбции O₂ (ОС) и СО и титрованию кислородом (ОТ) и водородом (НТ).

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $WO_3(MoO_3)/MO_2$ (M=Sn, Zr, Ti)

Максимов Г.М., Паукштис Е.А., Литвак Г.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: maks@catalysis.nsk.su

Синтезированы и изучены (ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, состав водных смывов, количество и сила кислотных центров по термодесорбции пиридина) гетерогенные кислотные катализаторы 5-40 % $WO_3(MoO_3)/MO_2$ (M=Zr, Ti, Sn). Все катализаторы являются сильными бренстедовскими кислотами, что обусловлено наличием в их составе структур, похожих на гетерополикислоты. Они эффективно катализируют жидкофазные реакции (в частности, разложения гидроперекиси кумола и синтеза витамина E) и способны заменить в них минеральные кислоты (например, H_2SO_4).

Гетерогенные кислотные катализаторы широко применяются в промышленности, главным образом, в газофазных процессах. Ужесточение экологических требований привело к необходимости разработки новых катализаторов, способных заменить минеральные кислоты (особенно H_2SO_4) в жидкофазных процессах. К числу относительно недавно найденных относятся кислотные катализаторы $WO_3(MoO_3)/MO_2$ (M=Zr, Ti, Sn), обладающие рядом полезных свойств: высокая кислотность, применимость к жидкофазным и газофазным реакциям, нечувствительность к примесям в сырье, лёгкость регенерации.

В данной работе синтезированы серии катализаторов 5-40 % $WO_3(MoO_3)/MO_2$ (M=Zr, Ti, Sn). Они исследованы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, изучены их водные смывы. Кислотность определялась методами ДТА и ИКС адсорбированного пиридина и по шкале РА (proton affinity). Все катализаторы показали наличие бренстедовских сильнокислых (удаление пиридина до 490-520 °С, значение РА 1140 КДж/моль – на уровне гетерополикислот) центров. Их количество и распределение по силе значительно зависят от M и условий синтеза. Показано, что все катализаторы являются однотипными и содержат Mo или W в сильно- и

слабосвязанном состоянии. Причём слабосвязанный металл представляет собой полиоксометаллат, способный смываться, и отвечает за наиболее кислые центры. Таким образом, катализаторы $WO_3(MoO_3)/MO_2$ подобны катализаторам гетерополикислота/носитель, но отличаются очень высокой (до 800 °С) термостойкостью.

Каталитическая активность сравнивалась в двух жидкофазных реакциях. В реакции разложения гидроперекиси кумола при 40°С наиболее активными были 30 % $WO_3(MoO_3)/SnO_2$ и 20 % $WO_3(MoO_3)/ZrO_2$ (в ацетоне, как растворителе), 10-20 % $WO_3(MoO_3)/TiO_2$ (в кумоле). Причём активность не связана с общей кислотностью катализаторов. В реакции получения витамина Е при простейших условиях (100 °С, 2 часа, отношение изофитол:триметилгидрохинон = 1 в молях) достигнут выход 86 %. Полученные данные показали перспективность катализаторов $WO_3(MoO_3)/MO_2$ для промышленных жидкофазных процессов.

ПОЛИМЕР-ОПОСРЕДОВАННЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Помогайло А.Д.

Институт проблем химической физики РАН,

Черноголовка, Московская область

E-mail: adpomog@icp.ac.ru

Стремление к сочетанию достоинств и исключению недостатков традиционных гомогенных и гетерогенных катализаторов привело к конструированию т.н. “гибриднофазных” каталитических систем [1].

В докладе проанализировано современное состояние и тенденции развития проблемы катализа металлокомплексами (MX_n) и наночастицами металлов (M_0) либо их оксидов, гетерогенизированными посредством функционализированных полимеров. Для обозначения таких контактов кроме иммобилизованный (immobilized) используются термины гибридофазный (hybrid-phase), полимер-связанный (a tailor-made polymer), гетерогенизированный (heterogenized) катализатор. В качестве полимерных носителей используются как линейные или слабо сшитые сетчатые микропористые (гелеобразные) полимеры, так и жесткосшитые макропористые смолы. Первые из них растворяются либо набухают в органических растворителях, активный компонент в них локализован не только на поверхности (как в густосшитых полимерах), но и в их объеме. В последние годы для этих целей используются блок-сополимеры, дендримеры, носители смешанной минерально-полимерной природы, продукты (со)полимеризации металлосодержащих мономеров [2]. Значительные успехи достигнуты в исследовании механизма связывания MX_n и M_0 с макролигандами, в создании целенаправленного стереохимического окружения вокруг иона металла, особенно используя разработанный подход, основанный на полимеризационных превращениях металлосодержащих мономеров.

Получены многочисленные доказательства общности действия гомогенных и гетерогенизированных металлополимерных катализаторов. Так, в реакциях

гидрогенизации, вероятно, наиболее простых для таких систем, в качестве промежуточных обнаружены соединения М-Н, установлено ступенчатое присоединение водорода, уменьшение скорости гидрирования олефинов в присутствии прочно координирующихся с металлоцентром ацетиленовых либо сопряженных диеновых субстратов, отравление однотипными каталитическими ядами и т.п. Это же относится и к полимеризационным процессам. Часто удается выделить интермедиаты, методами неразрушающего контроля изучить состояние переходного металла, соотнести каталитические свойства с его валентным состоянием, дисперсностью M_0 , его долей на поверхности и др.[3].

Анализируются следующие явления в катализе полимер-иммобилизованными комплексами.

Температурный фактор. Аномальная аррениусовская зависимость скорости реакции, катализируемой иммобилизованными металлокомплексами: скорость реакции как правило увеличивается до температуры стеклования полимера, а затем резко уменьшается. Это связано с изменением подвижности полимерных сегментов и связанных с ними активных центров.

Концентрационные эффекты. Существенное влияние на каталитические свойства оказывает не только общая концентрация иммобилизованных комплексов, но и их распределение на полимерной матрице (топография).

Кооперативные эффекты.

Размерные эффекты.

Высокая локальная концентрация субстрата вокруг активного центра (т.н. субстратное обогащение).

Специфика катализа полимер-иммобилизованными кластерами.
Нанокатализ.

Особенности гетерогенизации металлоценов.

Полимер-опосредованное конструирование бифункциональных катализаторов.

Возможность выделения и исследования промежуточных и активных комплексов.

Асимметрическая индукция

Основные подходы к молекулярному дизайну гетерогенных катализаторов через металлополимерный синтез.

Литература

1. Yu. I. Ermakov, V.A. Likholobov (Eds.). Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Utecht: VNU Science Press. 1987.
2. D.Wohrle, A.D. Pomogailo. Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Weinheim: Wiley-VCH. 2003.
3. А.Д. Помогайло. Катализ гетерогенизированными металлополимерными комплексами: достижения и перспективы. Кинетика и катализ. 2004. Т.45, №1. С.67-114.

СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: КОНСТРУИРОВАНИЕ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н., Лещева А.А., Гехман А.Е.¹,
Моисеев И.И.¹

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Московская область*

¹*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва
E-mail: echeper@ism.ac.ru, grig@ism.ac.ru*

Окислительная функционализация метана является одной из центральных проблем современной химии. Наиболее перспективно использование достижений металлокомплексного катализа в связи с возможностью проведения процессов в мягких условиях. Разработаны и изучены родий–йодид–хлоридные и родий–медь(железо)–хлоридные каталитические системы, действующие в окислении метана и других насыщенных углеводородов в водном растворе трифторуксусной кислоты в присутствии молекулярного кислорода и монооксида углерода. С использованием соединений, содержащих изотоп ^{18}O ($^{18}\text{O}_2$, H_2^{18}O , $\text{CF}_3\text{CO}^{18}\text{OH}$) и D (CD_4), измерены распределение изотопсодержащих продуктов и кинетические изотопные эффекты. Предложен наиболее вероятный механизм каталитической окислительной функционализации метана.

Развитие нетрадиционных методов переработки природного газа в ценные кислородсодержащие продукты является важной проблемой современной каталитической химии. При этом привлекательными окислителями представляются кислород или воздух.

Металлокомплексные катализаторы и каталитические системы действуют в более мягких температурных условиях, и глубокого окисления алканов, как в случае газофазного катализа [1], можно избежать. Известно, что алканы активируются на тех же соединениях металлов, что и водород, а именно, комплексах родия, рутения, платины, палладия. Молекулярный кислород по аналогии с действием биокатализаторов требует восстановления. В модельных системах такое восстановление, по-видимому, идет до пероксида водорода или его эквивалентов [2].

Для превращения молекулярного кислорода в двухэлектронные окислители мы использовали его известные реакции с низковалентными соединениями иода, меди и железа, которые действуют как сокатализаторы. Пероксидное окисление алканов известно в близких системах [3].

Регенерация восстановленных форм происходит восстановлением монооксидом углерода, катализируемым комплексами родия.

Получены некоторые кинетические закономерности процесса и проведены исследования с применением изотопов. Установлено, что КИЭ (кинетический изотопный эффект) по растворителю для образования продуктов реакции из метана в системе $\text{Rh(I, III)} - \text{I}^- - \text{Cl}^-$ равен 2, а в системе $\text{Rh(I, III)} - \text{Cu(I, II)} - \text{Cl}^-$ или $\text{Rh(I, III)} - \text{Fe(II, III)} - \text{Cl}^-$ примерно 1. В то же время для интенсивно протекающей реакции CO в CO_2 во всех системах КИЭ по растворителю равен 1.7. Можно полагать, что механизм включает стадию диссоциации слабой кислоты, которая является либо медленной, либо осуществляется перед медленной [4]. Действие иод-содержащей системы связано с диссоциацией HI , которая в смеси $\text{CF}_3\text{COOH(D)} - \text{H}_2\text{O(D}_2\text{O)}$ может быть достаточно слабой и истинным окислителем в данном случае может являться HOI . В медь- и железо-содержащих системах таких стадий нет. Несомненно, что КИЭ для образования CO_2 связан с депротонированием аквакарбонильного комплекса родия (III)

КИЭ по метану ($k_{\text{C}_2\text{H}_4}/k_{\text{C}_2\text{D}_4}$) в обеих изученных системах равен примерно 4. Использование соединений, меченых ^{18}O (молекулярный кислород, вода, трифторуксусная кислота), показывает, что атом кислорода входит в метанол из определенных образом активированных на родии атома или группы атомов кислорода. Затем метанол этерифицируется трифторуксусной кислотой.

Исследована также реакционная способность углеводородов $\text{C}_2 - \text{C}_4$ и показано, что при этом в значительной степени происходит разрыв $\text{C}-\text{C}$ связей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №02-03-31153) и программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант №НШ-1764.2003.3).

Литература

1. В.С. Арутюнов, О.В. Крылов. Окислительная конверсия метана, "Наука". М., 1998.
2. А.Е. Шилов, Г.Б. Шутьпин. Активация и каталитические реакции углеводородов. М., "Наука", 1995.
3. А.Е. Гехман, И.П. Столяров, Н.В. Ершова, Н.И. Моисеева, И.И. Моисеев. Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 45.
4. И.И. Моисеев, М.Н. Варгафтик, Я.К. Сыркин. ДАН СССР. 1963. Т. 153. С. 1410.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМОПЛАТИНОРЕНИИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕМЕНТАМИ IV ГРУППЫ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ВЕРСИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Белый А.С., Проскура А.Г., Удрас И.Е., Кирьянов Д.И.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: belyi@incat.okno.ru

Риформинг является одним из важнейших процессов нефтепереработки и во многом определяет технологический и экономический уровень отрасли. Технический уровень процесса, в свою очередь, определяется качеством катализатора.

Катализатор риформинга относится к классу нанесенных катализаторов с высокой степенью дисперсности нанесенной платины. В процессе исследования катализаторов была установлена важная роль ионных форм платины Pt^{\ominus} при ароматизации парафинов. Одной из причин образования ионных форм платины являются эффекты сильного взаимодействия с носителем, которые определяются его химическим составом.

В настоящей работе проведено исследование эффектов модифицирования оксида алюминия элементами VI группы на адсорбционные и каталитические свойства платины в катализаторах риформинга.

В качестве соединений модифицирующих элементов использовали соли Zr и Sn, отличающиеся по своей способности гидролизироваться в процессе смешения с $AlOON$ при $pH = 9,0$. В качестве $AlOON$ использовали псевдобемит непрерывного холодного осаждения, полученный по технологии нашего Института, освоенной в 2003 г. в ЗАО «Промышленные катализаторы». Отличительными способностями данного гидроксида является образование при прокаливании оксида алюминия с пониженной истинной плотностью и однороднопористой структурой с эффективным радиусом пор 40 А, т.е. с параметрами, способствующими образованию ионных форм платины в процессе приготовления катализаторов. Приемы приготовления носителей и катализаторов обеспечили получение образцов, содержащих платину в

предельно дисперсном состоянии ($D > 80 \%$), преимущественно ($> 70 \%$) в электронодефицитной (ионной) форме.

Катализаторы тестировали в модельной реакции риформинга *n*-гептана на проточной установке при давлении водорода 1,0 МПа в проточном изотермическом реакторе идеального вытеснения [1].

При увеличении содержания циркония в носителе селективность ароматизации увеличивается от 35 % до 56 %, а активность проходит через максимум в диапазоне концентраций циркония 0,3-0,6 % масс., причем эффекты модифицирования нанесенной платины на Zr-содержащих носителях для Pt и Pt-Re систем идентичны.

Для системы Pt-Zr/Al₂O₃ эффекты модифицирования проявляются в увеличении активности с 2,2 до 2,4 г толуола/г кат*час, селективности с 52 % до 59 % и стабильности (Кд) с 0,7 до 0,89. Интересным является факт заметного снижения энергии активации реакции ароматизации с 127 до 97 кДж/моль.

Для Pt-Re системы эффекты изменения кинетических параметров еще более выражены, что проявляется в более существенном увеличении активности, селективности, стабильности и более сильном снижении значения энергии активации (с 180 до 148 кДж/моль).

Столь существенное изменение кинетических параметров реакции свидетельствует о возможности изменения природы переходного комплекса на поверхности катализатора в результате изменения состояния платины. Эффекты модифицирования соединениями Zr увеличиваются в ряду гидроксид-ацетат-нитрат-сульфат. Близость кинетических параметров первых трех соединений свидетельствует о возможной идентичности соединений циркония в результате их гидролиза при взаимодействии с гидроокисью алюминия при pH = 9,0.

Аналогичное влияние обнаружено при модифицировании носителя хлоридом, фторидом и сульфатом олова. Из кинетических параметров реакции следует, что наиболее заметны эффекты при модифицировании носителя фторидом олова, который не гидролизуетеся при pH = 9,0.

Можно полагать, что в случае модифицирования AlOOH легко гидролизующимися соединениями (Cl, NO₃, ацетаты) при взаимодействии с

гидроокисью алюминия образуются гидрооксиды циркония и олова, которые при последующей прокатке образуют оксидные фазы.

В случае применения трудногидролизующихся соединений (фториды Sn, сульфаты Zr) можно ожидать возможности сохранения химических связей предшественника в процессе формирования носителя. Наблюдаемые в данных случаях эффекты модифицирования нанесенной платины могут быть обусловлены модификацией взаимодействия металл-носитель в результате изменения химического состава носителя.

Подтверждение эффектов модифицирования получено при исследовании катализаторов хемосорбции и термодесорбции водорода. Роль циркония проявилась в увеличении степени однородности платины и отношении стехиометрии прочноадсорбированных форм водорода при температурах 300-500 °С. Высказано предположение об оптимальном изменении прочности связей переходных состояний в реакции ароматизации парафинов.

Снижение количества активированной формы водорода на промотированных цирконием катализаторах приводит к смещению превращения в направлении менее прочносвязанных состояний (процессы ароматизации и изомеризации).

Литература

1. Островский Н.М., Белый А.С., Коломыцев Ю.Н., Дуплякин В.К. / Методика оценки активности катализаторов риформинга по данным интегрального реактора // Химия и технология топлив и масел. 1986. №10. С.13-15.

ПРОИЗВОДСТВО МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА "ЦЕОФОРМИНГ"

Степанов В.Г., Ионе К.Г.

Научно-инженерный центр "Цеосит" Объединенного института катализа

СО РАН, Новосибирск

E-mail: stepanovvg@batman.sm.nsc.ru

В работе рассмотрен ряд вопросов, касающихся производства дизельного топлива и автобензинов на мини-заводах в удаленных регионах, обладающих запасами углеводородного сырья. Показано, что для большого ряда нефтяных и газоконденсатных месторождений сортное дизельное топливо можно производить путем ректификации сырья и добавления к прямогонной дизельной фракции соответствующих присадок, т.е. без применения вторичных процессов. Для производства высокооктановых автобензинов из прямогонных бензиновых фракций необходимо или их компаундирование с использованием антидетонаторов и значительного количества высокооктановых компонентов, или применение вторичных процессов. Проведен сравнительный анализ переработки прямогонных бензинов различными вторичными процессами. Сделан вывод, что для производства автобензинов на малотоннажных установках наиболее пригоден процесс «цеоформинг».

Традиционным сырьем для производства моторных топлив - автомобильных бензинов и дизельного топлива - являются нефть и газовый конденсат. Надежное снабжение автотранспорта моторными топливами особенно актуально для регионов России, имеющих собственные ресурсы углеводородного сырья (нефти, газового конденсата) и удаленных от промышленных центров нефтепереработки. В этом случае для покрытия собственных потребностей регионов или отдельных предприятий производство моторных топлив осуществляют на малотоннажных (20-300 тыс. т/г) установках или заводах (мини-НПЗ) по переработке нефти или газового конденсата.

Для использования прямогонных дизельных фракций (ПДФ) в качестве моторного топлива первые должны соответствовать целому ряду требований, предъявляемых стандартами к дизельным топливам, в т.ч. по цетановому числу, содержанию общей серы, температурам помутнения и застывания. Проведенный анализ качества ПДФ большого ряда нефтей и газовых конденсатов показал, что при соответствии требованиям стандарта по содержанию общей серы из ПДФ большинства месторождений на

промысловых мини-НПЗ возможно производить дизельные топлива путем варьирования фракционного состава первых и применения соответствующих присадок.

Прямогонные бензиновые фракции (ПБФ) не могут быть непосредственно использованы в качестве автобензинов, в первую очередь вследствие их низких октановых чисел (ОЧ). Повышение ОЧ ПБФ возможно несколькими путями – или компаундированием с высокооктановыми компонентами (кислородсодержащими соединениями, алкилатами, риформатами и т.п.) и с антидетонационными присадками, или применением процессов нефтепереработки. На региональных мини-НПЗ производство высокооктановых автобензинов из ПБФ путем компаундирования весьма проблематично, что связано с низкими ОЧ ПБФ, необходимостью иметь большие количества высокооктановых компонентов для компаундирования, а также требованиями нормативов, ограничивающих содержание в автобензинах октаноповышающих добавок и антидетонаторов.

Сравнительный анализ технологий переработки ПБФ в высокооктановые бензины процессами риформинга, изомеризации и цеоформинга показывает, что наиболее приемлемым для реализации в составах промысловых мини-НПЗ для производства автобензинов является процесс цеоформинга [1, 2].

Процесс цеоформинга основан на применении цеолитсодержащего катализатора типа ИК-30. Катализатор не требует предварительной серо- или гидроочистки сырья и применения водородсодержащего газа. В случае переработки сернистых фракций одновременно с повышением октановых чисел бензинов происходит и их обессеривание. В работе рассмотрено влияние параметров процесса на выход и качество получаемых бензинов цеоформинга.

Получаемые при определенных условиях ведения процесса бензины цеоформинга соответствуют требованиям российских стандартов на автобензины различных марок (от АИ-80 до АИ-95) и по всем показателям удовлетворяют нормам Евро-2. Процесс реализован в промышленном масштабе на установках цеоформинга мощностью от 5 до 40 тыс. т/г, эксплуатируемых в России, Польше и Грузии [2], начато строительство установки цеоформинга мощностью 500 тыс. т/г в Саудовской Аравии.

В целом, относительно низкие эксплуатационные затраты и капитальные вложения для установок цеоформинга, а также простота технологии самого процесса делают его вполне рентабельным для реализации на установках небольшой мощности, что позволяет их эксплуатировать в составе малотоннажных заводов по производству моторных топлив (дизтопливо и автобензины) в удаленных районах страны, имеющих запасы нефти или газового конденсата.

Литература

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. –Химия и технология топлив и масел, 2000, № 1, с. 8-12.
2. Степанов В.Г., Ионе К.Г. –Катализ в промышленности, 2003, № 2, с. 49-60.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Третьяков В.Ф., Лермонтов А.С., Мاستюнина Т.Н., Бурдейная Т.Н.

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

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Проведены исследования цеолитных катализаторов в процессе превращения этилового спирта. Было показано, что в зависимости от условий проведения реакции возможно получение ряда ценных органических продуктов, от этилена и лёгких олефинов до углеводородов, входящих в состав моторного топлива. Наибольшую активность в превращении этанола в углеводороды бензинового ряда проявил катализатор H-ZSM-5 с модулем Si/Al=30.

Сокращение мировых запасов нефти в последнее время провоцирует резкий рост цен на традиционное моторное топливо. В связи с этим во всём мире возобновились закрытые в конце 70-х годов работы по поиску источников альтернативного топлива. Этанол является одним из наиболее перспективных сырьевых источников для получения моторного топлива как с экологической точки зрения — этанол можно получать сбраживанием биомассы, так и с практической точки зрения, поскольку стоимость этанола падает до стоимости бензина.

Каталитической дегидратацией этанола можно получить широкий ряд органических продуктов, состав которых зависит от типа катализатора и условий протекания реакции. Так, на цеолитных катализаторах, обладающих одновременно способностью дегидрировать этанол и осуществлять олигомеризацию этилена, из этилового спирта образуется спектр углеводородов бензинового ряда.

В процессе превращения этанола на установке проточного типа нами была изучена серия цеолитных катализаторов: NaX, HX, H-ZSM-5. Установлено, что на всех исследованных образцах при атмосферном давлении и температуре от 300 до 450 °С достигается практически полная конверсия этилового спирта. Наиболее активным оказался катализатор H-ZSM-5 с модулем Si/Al=30. Состав и выход газообразных продуктов, полученных при атмосферном давлении на этом катализаторе, представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав газового продукта при различной температуре
 $m_{\text{кат}}=1\text{г.}, V_{\text{N}_2}=0,24 \text{ л/час}, V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=5 \text{ л/час}, p=1 \text{ атм.}$

Температура, °С	Состав газа, %			
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₄₌
350	58	22	6	13
450	91	3	2	3

При атмосферном давлении и температурах ниже 300 °С основным продуктом превращения этанола является диэтиловый эфир. Максимальный выход жидкой углеводородной фракции был получен на катализаторе H-ZSM-5 при температуре 350 °С и расходе газообразного этанола 5 л/час (табл. 2). Анализ состава жидкой фракции показал, что основными ее компонентами являются непредельные, а также различные алкилароматические углеводороды.

Таблица 2

Результаты превращения этанола на катализаторе HZSM-5 (Si/Al=30)

$m_{\text{кат}}=1\text{г.}, V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=5\text{л/час}, p=1 \text{ атм.}$

Расход азота, л/час	T, °С	Производительность по газу, л/л _{кат} ·час	Производительность по жидкой фракции, мл/г _{кат} ·час	Выход жидкой фракции, %
0,24	350	3,4	1	7,5
	450	2,5	0,7	5,2
0,36	350	1,4	0,8	6
	450	3,3	0,5	3,7

Повышение давления до 10 атм. приводит к увеличению выхода жидкой фракции. На начальном этапе реакции в диапазоне температур от 250 до 350 °С выход жидких углеводородов бензинового ряда близок к 50 % от превращенного этанола. При повышении температуры катализатор дезактивируется, вследствие закоксовывания поверхности.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Абрамова А.В., Панин А.А., Гольдфарб Ю.Я., Куликова Е.А., Клигер Г.А.

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

E-mail: abramova@ips.ac.ru

Изучено влияние типа и содержания цеолитов в составе Pt-катализаторов изомеризации на изомеризующую и крекирующую активность катализаторов в изомеризации $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – компонента углеводородов $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ бензиновой фракции в реальных условиях. Показано, что на изомеризующую активность бифункциональных катализаторов влияют природа и содержание цеолита в составе катализаторов, условия проведения процесса. Наибольшую селективность по $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ показали катализаторы на основе широкопористых цеолитов Y и β . С увеличением содержания цеолита в каталитической системе и с ростом температуры растет крекирующая активность образцов. Катализатор на основе цеолита β проявляет изомеризующую активность по отношению ко всем углеводородам бензиновой фракции синтеза Фишера-Тропша.

Природный газ является альтернативным нефтяному сырью для получения бензиновых и дизельных топлив, а также продуктов для нефтехимического синтеза по методу синтеза Фишера-Тропша. Синтез Фишера-Тропша на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах изменяет молекулярно-массовое распределение получаемых углеводородов [1]. В продуктах, получаемых на бинарных Fe системах, относительно высоко содержание олефинов. Присутствие олефинов уменьшает стабильность бензинов. В продуктах, получаемых на Co-катализаторах, невысокое содержание углеводородов изо-строения. Октановое число бензиновой фракции, получаемой в процессе синтеза Фишера-Тропша, недостаточно высокое для его применения как готового товарного продукта. Поэтому необходима дополнительная стадия гидрооблагораживания продуктов синтеза Фишера-Тропша, включающая изомеризацию n -парафиновых углеводородов и гидрирование ненасыщенных углеводородов. Цель настоящей работы состояла в изучении влияния типа и содержания цеолита в составе Pt-катализаторов изомеризации на изомеризующую и крекирующую активность катализаторов и тестировании образцов катализаторов в процессе гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера-Тропша.

Катализаторы (0,5 % Pt) готовили методом пропитки носителей раствором $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Носители с разным содержанием цеолита готовили методом формования цеолитов (ЦВМ , Y , β) в H -форме с гидроксидом алюминия с

последующими сушкой и прокаливанием экструдатов при 500 °С. Цеолиты были охарактеризованы методами РФА, ИКС. Каталитические свойства Pt-содержащих катализаторов изучали в реакции изомеризации $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ при давлении 3 МПа, температурах 250-400 °С, объемной скорости 1 ч⁻¹.

Активность и селективность Pt-катализаторов зависят от типа и содержания цеолита в составе катализатора и условий проведения процесса. Для всех типов цеолитов с увеличением содержания цеолита в каталитической системе, а также с ростом температуры реакции конверсия $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ растет. Наибольшую активность показали катализаторы на основе цеолита ЦВМ. Однако, наибольшую селективность по $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ проявили катализаторы на основе цеолитов γ и β . Зависимость селективности по $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ для образцов с пониженным содержанием цеолитов γ и β носит экстремальный характер с максимумом при 300 °С. Низкая изомеризирующая активность катализаторов на основе цеолита ЦВМ может быть связана со стерическими ограничениями канальной структуры, а высокая крекирующая активность с высокой долей сильных кислотных центров, ответственных за протекание реакций крекинга. Как было показано ранее [2-3], более высокую изомеризирующую активность проявляют цеолиты с большей долей кислотных центров средней силы. Тестирование образцов катализаторов в процессе гидрооблагораживания углеводородов бензиновой фракции синтеза Фишера-Тропша показало, что на катализаторе на основе цеолита протекает изомеризация всех углеводородов бензиновой фракции $\text{C}_5\text{-C}_{10}$. На промышленном катализаторе ИП-62 (0,55 % Pt/Al₂O₃) и на катализаторе ЦВМ/Al₂O₃ протекает в основном изомеризация C_5 . Изомеризирующая активность цеолитсодержащих катализаторов превосходит изомеризирующую активность ИП-62. Авторы выражают признательность за финансовую поддержку исследований по программе фундаментальных исследований Президиума РАН "Новые подходы к химии топлив и химической электроэнергетике".

Литература

1. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В., Клигер Г.А., Локтев С.М. Нефтехимия, 1998, т. 38, № 4, с. 243.
2. Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Кубасов А.А., Ткаченко О.П. Нефтехимия, 2000, т. 40, № 3, с. 181; №4, с. 278
3. Китаев Л.Е., Букина З. М., Ющенко В.В., Абрамова А.В., Сливинский Е.В. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 3, с. 179.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-АЛКАНОВ

Закумбаева Г.Д., Газизова А.Д., Жумабекова А.К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat@nursat.kz

В работе исследован новый цеолитсодержащий полифункциональный катализатор, промотированный платиной. Проведено исследование его активности в реакциях гидроконверсии н-алканов (C₆, C₈, C₉). Показано, что катализатор обладает высокой активностью в реакциях превращения н-алканов с образованием жидких и газообразных продуктов. Степень конверсии (51,0 – 98,8 %) и направление реакции превращения н-алканов зависит от их молекулярного веса и температуры. При переходе от C₆ к C₉ н-алкану снижается выход газообразных продуктов. Полифункциональный катализатор одновременно и параллельно проводит реакции: гидрокрекинга, дегидрирования, гидроизомеризации, дегидроциклизации и др.

Декатионированный Y-цеолит, цеолиты типа пентасил и морденит, обладающие кислотными свойствами и специфической геометрией пор, модифицированные различными металлами, широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности [1, 2].

В данной работе изучено превращение н-алканов C₆, C₈, C₉ на цеолитсодержащем железном катализаторе КТЖ-16, промотированном платиной.

Катализатор КТЖ-16 готовили пропиткой смеси Al₂O₃+HZSM водными растворами солей Fe(NO₃)₃·9H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, H₂PtCl₆, таблетировали в гранулы, сушили при температуре 100-250 °С (5 час), прокаливали на воздухе при 500 °С (5 час) и восстанавливали в реакторе проточного типа в потоке H₂. Реакцию превращения н-алканов C₆, C₈, C₉ исследовали при варьировании температуры от 300 до 400 °С, P=2 МПа, соотношении H₂:сырье – 200:1 и V_{об}=3 час⁻¹. Катализатор имеет следующие характеристики: диаметр гранул 2-3 мм, поверхность 182,0 м²/г, общий объем пор 0,55 мл/г, насыпная плотность 0,88 г/см³.

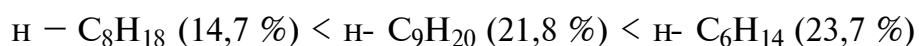
Продукты реакции анализировали на хроматографе “Chrom-4” с колонкой из нержавеющей стали, заполненной γ-оксидом алюминия фирмы “Supelco”.

Превращение *n*-алканов C₆, C₈, C₉ на катализаторе КТЖ-16 идет с образованием жидких и газообразных продуктов. Гидроконверсия *n*-гексана, с повышением температуры от 300 до 400 °С увеличивается от 53,6 до 96,2 %. В этих условиях содержание Ме-цикло-C₃ + цикло-C₄ соединений в катализате растет от 7,3 до 44,7 %. При 300 и 320 °С, выходы изоалканов сопоставимы и составляют 23,7 и 23,6 % соответственно. При 350 °С выход изоалканов достигает максимума (26,2 %). При дальнейшем увеличении температуры до 380 и 400 °С наблюдается снижение образования изоалканов до 8,4 и 4,9 %, соответственно. В продуктах превращения *n*-гексана присутствуют бензол, толуол, ксилолы в сумме 2,5 % (400 °С).

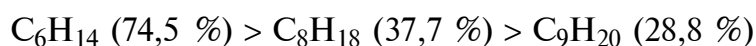
Конверсия *n*-октана увеличивается от 51,6 до 98,8 % с повышением температуры от 300 до 400 °С и соответственно растет выход газообразных продуктов от 11,5 до 47,6 %. Содержание Ме-цикло-C₃ + цикло-C₄ в катализате увеличивается от 11,9 до 39,0 %. Максимальный выход изоалканов наблюдается при 320 °С (20,2 %). В продуктах реакции также присутствуют бензол и ксилолы – 1,4 % (400 °С).

С повышением температуры процесса от 300 до 400 °С, гидроконверсия *n*-нонана увеличивается от 57,4 до 95,3 %. В этом случае количество C₁ – C₄-алканов растет от 9,3 до 36,6 %, а максимальный выход изоалканов наблюдается при 300 °С (21,8 %). Содержание Ме-цикло-C₃ + цикло-C₄ в катализате увеличивается от 13,4 до 50,3 %. Превращение *n*-нонана сопровождается образованием толуола – 2,5 % (400 °С).

Катализатор КТЖ-16, содержащий в своем составе платину, проявляет высокую активность в процессах гидроконверсии *n*-алканов в области низких температур. Характерным является его высокая изомеризирующая активность в мягких условиях. При 300 °С выход изоалканов повышается в ряду:



С увеличением молекулярного веса *n*-алканов уменьшается выход газообразных продуктов в ряду (380 °С):



Катализатор КТЖ-16 проявляет высокую активность в реакциях дегидроциклизации *n*-алканов с образованием циклопарафинов. Направлению

образования циклопарафинов предшествует гидрокрекинг n-алканов по С-С и С-Н связям.

Таким образом показано, что процесс превращения n-алканов на катализаторе КТЖ-16 имеет сложный механизм, одновременно и последовательно протекают реакции гидрокрекинга, дегидрирования, гидроизомеризации, дегидроциклизации и др.

Литература

1. P. Ribeiro, C. Morcilly, M. Guisnet. *J. Catal.* 78 (1982) 267.
2. С.В. Лопаткин, В.Г. Степанов, К.Г. Ионе. *Химия и технология топлив и масел*, 6 (2003) 32.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt-SAPO-31

Кихтянин О.В., Вострикова Л.А., Уржунцев Г.А., Токтарев А.В., Ечевский Г.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: kihtanin@catalysis.nsk.su

Гидропереработка различных фракций нефтяного сырья обычно означает обработку этих фракций в присутствии водорода для уменьшения содержания н-парафинов. Нефтяные фракции, имеющие в своем составе высокую концентрацию н-парафинов, имеют намного более высокие температуры замерзания или точки текучести по сравнению с нефтяными фракциями с малым содержанием н-парафинов, следовательно, обладают физико-химическими характеристиками, недопустимыми для получения высококачественных продуктов. Однако в большинстве случаев конверсия н-парафинов в нефтяном сырье, чаще всего депарафинизация, имеет такой недостаток, как существенная доля крекинга длинноцепочечных молекул парафинов, превращая, тем самым, потенциально ценное химическое сырье в более легкие продукты. Поскольку более легкие продукты, особенно такие, как бутан, пропан, этан и метан, имеют невысокую стоимость по сравнению с веществами большого молекулярного веса, необходимо снизить степень крекинга больших молекул и повысить долю реакций гидроизомеризации н-парафинов. Этим условиям удовлетворяют катализаторы на основе микропористых силикоалюмофосфатов, обладающих одномерной системой каналов размером не более 6А. В представленной работе приведены данные по гидропревращению углеводородов дизельной фракции ($T_{\text{кип.}} = 180\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{замерз.}} = -12\text{ }^{\circ}\text{C}$) в зависимости от условий проведения процесса и содержания серы в исходном сырье, а также по гидроизомеризации гача ($T_{\text{кип.}} = 350\text{-}480\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$) с получением базовых масел. В качестве объекта исследования использовался катализатор Pt-SAPO-31; условия проведения процессов: $T = 300\text{-}360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2,5\text{ МПа}$, скорость подачи исходного сырья – $1,2\text{ ч}^{-1}$, отношение водород : сырье = 2000 (об.).

Показано, что катализаторы на основе систем Pt-SAPO-31, являются высокоэффективными катализаторами гидропревращения различных фракций углеводородов, в том числе и с большой молекулярной массой. Так, в результате превращения углеводородов дизельной фракции происходит

преимущественное превращение *n*-парафинов в соответствующие изомеры, что приводит к понижению температуры замерзания продукта превращения с $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем выход целевой фракции остается высоким, вплоть до 85-90 % масс. Отдельной проблемой в процессе получения высококачественных моторных топлив является предварительная гидрообработка исходных прямогонных углеводородных фракций с целью уменьшения содержания в них серосодержащих соединений. Чем меньше остаточной серы должна содержать фракция, тем более сложные технологические приемы и дорогостоящие катализаторы гидрообессеривания следует использовать в этих процессах. Следовательно, является крайне желательным, чтобы катализаторы второй стадии гидропереработки дизельной фракции, а именно катализаторы гидроизомеризации, сохраняли свою активность даже при наличии в исходном сырье достаточно высоких концентраций серы.

Эксперименты с дополнительным введением соединений серы в исходную дизельную фракцию показали, что увеличение содержания серы в исходном сырье снижает активность катализатора при проведении реакции при одной и той же температуре реакции. Это приводит к повышению температуры застывания вследствие уменьшения превращения *n*-парафинов в исходном сырье. Поэтому, для сохранения заданных температурных характеристик дизельного топлива, т.е. для сохранения глубины превращения *n*-парафинов, необходимо повышать температуру проведения процесса. А это, в свою очередь, приводит к увеличению доли вторичных превращений углеводородов и их последующему крекингу с образованием легких продуктов реакции. Это приводит к уменьшению выхода целевой фракции, при этом при высоких температурах реакции падение выхода может составлять до 25-30 % масс. Тем не менее, при определенных условиях проведения процесса превращение дизельной фракции даже с содержанием серы до 500 ppm позволяет получать продукт, соответствующий по своим температурным характеристикам дизельному топливу зимней марки, причем выход целевой дизельной фракции может оставаться достаточно высоким — до 85 % масс.

Гидроизомеризация гача ($T_{пл.}=54\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к получению базового масла с температурой застывания ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом выход целевой фракции составляет не менее 60 %, а в качестве основного побочного продукта образуются углеводороды дизельной фракции с низкой температурой застывания. Улучшение показателей процессов гидроизомеризации тяжелых фракций возможно в результате проведения работы по оптимизации физико-химических свойств катализатора Pt-SAPO-31.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ДИЗАЙНА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Доронин В.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail doronin@incat.okno.ru

В докладе обсуждаются ключевые взаимосвязанные задачи, возникающие при конструировании цеолитсодержащих катализаторов крекинга: активность, необходимая пористая структура, термостабильность и механические свойства. Формулируются некоторые подходы к решению поставленных задач.

Конструирование цеолитсодержащих катализаторов крекинга в связи с его сложной структурой и большим числом требований, предъявляемых к его свойствам, является многофакторной задачей, решение которой чрезвычайно трудно выполнить простым перебором компонентов и их физико-химических свойств. Необходимо выделить взаимосвязанные задачи конструирования и сформулировать подходы к их решению. К таким взаимосвязанным ключевым задачам при разработке катализаторов крекинга относятся:

- обеспечение активности и селективностей превращения по отдельным продуктам крекинга с одновременной оптимизацией пористой структуры катализатора;
- обеспечение термостабильности цеолитного компонента и ограничение степени его деалюминирования в ходе эксплуатации;
- обеспечение механических свойств и связанная с этим проблема эрозии аппаратуры при эксплуатации катализатора.

Высокая активность и необходимая для потребителя селективность превращения по отдельным продуктам крекинга связана со свойствами цеолитного компонента и активностью матрицы катализатора, последняя определяет необходимую поверхность мезопор, а объем и средний размер макропор связан с диффузионными ограничениями в матрице катализатора.

Химический состав и преимущественное взаиморасположение компонентов катализатора определяет термостабильность и степень деалюминирования цеолитного компонента в ходе эксплуатации катализатора.

Высокие механические свойства (истираемость и ударопрочность) должны быть увязаны с абразивной характеристикой катализатора. Все эти свойства формируются набором компонентов или присутствием одного компонента, но в определенной концентрации.

ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ ГЛИНЫ КАК КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Чжу Д.П., Липин П.В.¹

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

¹Омский государственный технический университет, Омск

E-mail: li_belaya@mail.ru

Внедрение оксидов металлов между слоями бентонитовой глины позволяет получить термостабильные микропористые структуры. В ходе данной работы нами были синтезированы и изучены характеристики ряда глин, интеркалированных Al и Zr, и рассмотрена возможность их использования в качестве компонента катализатора крекинга, наряду с традиционным цеолитом.

Каталитический крекинг является основным процессом, позволяющим увеличить глубину переработки нефти, обеспечить получение высокооктанового бензина и сырья для нефтехимической промышленности. Эффективность процесса в значительной степени зависит от применяемого катализатора, его состава и текстурных свойств.

Интеркалированные глины, в последнее время, привлекают внимание исследователей как новое поколение трехмерных микропористых структур с базальным расстоянием более 17 Å.

В данной работе в качестве компонента катализатора крекинга был использован монтмориллонит, интеркалированный оксидами Al, Zr и Al-Zr совместно.

Образцы интеркалированной глины были синтезированы путем добавления растворов полиядерных катионов Al и Zr к двухпроцентной суспензии Na-формы монтмориллонита. К каждой группе образцов интеркалированных глин было добавлено 10 %, 20 % ультрастабильного цеолита в P3Э-форме.

Структурные характеристики полученных образцов катализаторов оценивали методами РФА, методом низкотемпературной адсорбции азота, методом лазерной дифракции (распределение частиц по размерам).

По структурным характеристикам полученные катализаторы представляли собой систему со значительным объемом микропор и базальным расстоянием 17-18 А.

Каталитическую активность образцов определяли на лабораторных установках исследования активности катализаторов крекинга по ОСТ 38.01161-78 и ASTM D3907.

Результаты исследования подтвердили предположения о перспективности использования интеркалированных глин в качестве компонента катализаторов крекинга.

КРЕКИНГ C₁₀-C₁₅ – АЛКАНОВ НА M/Al₂O₃ – КАТАЛИЗАТОРАХ (M= La, Ga, Y), ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ ZSM

Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б., Омарова А.А., Шаповалов А.А.,
Чанышева И.С.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
МОН РК, Алматы, Казахстан
E-mail: orgcat@nursat.kz*

Проведено исследование каталитического крекинга модельных C₁₀-C₁₅- алканов на полифункциональных M/Al₂O₃+ZSM (M = La, Ga, Y) катализаторах. Установлено, что активность и состав образующихся продуктов преимущественно определяются химической природой компонентов каталитической системы и молекулярным весом алкана. На катализаторах La/Al₂O₃+ZSM и Y/Al₂O₃+ZSM имеет место более глубокий крекинг C₁₄-C₁₅- углеводородов по сравнению с Ga/Al₂O₃+ZSM. Методами ИКС и ТПД аммиака показано, что в ряду Ga/Al₂O₃+ZSM < La/Al₂O₃+ZSM < Y/Al₂O₃+ZSM наблюдается увеличение прочности связи аммиак-кислотный центр катализатора, что указывает на усиление кислотных свойств и крекирующей способности каталитической системы.

В данной работе проведено исследование каталитического крекинга тяжелых углеводородов на M/Al₂O₃+ZSM (M = La, Ga, Y) полифункциональных катализаторах. В качестве модельных соединений использовались C₁₀-C₁₅-алканы. Испытания проводили в установках проточного типа при варьировании условий проведения процесса.

Установлено, что степень превращения алканов растет с увеличением молекулярного веса. Например, на Ga/Al₂O₃+ZSM при 673 К (P=0,1 МПа, V=1,5 ч⁻¹) степень превращения декана составляет 66,2 %, тетрадекана – 80,6 %, пентадекана – 89,6 %. Крекинг C₁₀-C₁₅-алканов на Ga/Al₂O₃+ZSM-катализаторе сопровождается образованием легких C₂-C₄- и жидких C₅-C₉-углеводородов различного строения. В равных условиях (673 К, P=0,1 МПа, V=1,5 ч⁻¹) количество C₂-C₄-углеводородов снижается с увеличением молекулярного веса исходного алкана: декан (58,0 %) > тетрадекан (31,4 %) > пентадекан (23,6 %). При этом соответственно возрастает количество C₅-C₉+ углеводородов. Аналогичная зависимость наблюдается на La/Al₂O₃+ZSM и Y/Al₂O₃+ZSM- катализаторах.

Показано, что природа модифицирующих добавок существенно влияет на активность цеолитсодержащих катализаторов в процессе крекинга C_{10} - C_{15} - алканов и состав образующихся соединений. При температуре 773 К степень конверсии тетрадекана возрастает в ряду катализаторов: $Y/Al_2O_3 + ZSM$ (74,6 %) \leq Ga/Al_2O_3+ZSM (75,4 %) $<$ La/Al_2O_3+ZSM (78,0 %). Степень конверсии пентадекана изменяется в иной последовательности

La/Al_2O_3+ZSM (81,6 %) \leq Ga/Al_2O_3+ZSM (83,6 %) $<$ Y/Al_2O_3+ZSM (92,5 %).

На катализаторах La/Al_2O_3+ZSM и Y/Al_2O_3+ZSM имеет место более глубокий крекинг C_{14} - C_{15} - углеводородов по сравнению с Ga/Al_2O_3+ZSM . При крекинге пентадекана на Ga/Al_2O_3+ZSM -катализаторе ($T=773K$) образуется 27,7 % C_1 - C_4 -углеводородов, 31,4 % C_5 – и 40,9 % более тяжелых C_6 - C_9 - углеводородов. На Y/Al_2O_3+ZSM в этих же условиях обнаружено 7,5 % метана, 18,9 % этана, 1,1 % этилена, 36,6 % C_3 -углеводородов, 14,0 %- C_4 -соединений, 2,7 % гептана, 12,4 %- C_8 - C_{11} -олефинов и парафинов. Углеводороды C_5 - C_7 практически не образуются. Подобная картина наблюдается и при крекинге тетрадекана.

С помощью электронной микроскопии на поверхности Ga/Al_2O_3+ZSM -катализатора обнаружены единичные структуры с признаками огранки, представляющие собой агрегаты дендритного типа с $d \approx 100-200$ Å и гексагональным расположением частиц Ga^0 . Кроме того, имеются скопления полупрозрачных частиц δ - Ga_2O_3 с $d \approx 30-50$ Å. Для La/Al_2O_3+ZSM -катализатора характерно присутствие скоплений La_2O_3 с $d \approx 20-25$ Å и 30-40 Å и единичных образований La_2O_3 гексагональной структуры, на поверхности которых располагаются мелкодисперсные частицы La_2O_3 в δ модификации. На поверхности Y/Al_2O_3+ZSM имеются скопления гетероатомных кластеров Y_3Al_3 и $AlYO_3$ с $d \approx 25-30$ Å, частицы Y_2O_3 с $d \approx 40-60$ Å и скопления кластеров YSi_2 с $d \approx 30-50$ Å, плотно заселяющие поверхность катализатора, а также крупные ($d > 100$ Å) полупрозрачные частицы, которые могут быть отнесены к Y_3Al или γ - $Y_2Si_2O_7$. Вероятно имеет место внедрение атомов иттрия в кристаллическую решетку Al_2O_3 и SiO_2 цеолита.

В ИК- спектрах адсорбции аммиака на Ga/Al₂O₃+ZSM катализаторе обнаружены слабые п.п. 3500, 3360 см⁻¹, а также более интенсивные п.п. 1675, 1630, 1550, 1450, 1400, 1240 см⁻¹, соответствующие адсорбции NH₃-молекул на бренstedовских и льюисовских кислотных центрах. Для аммиака, адсорбированного на La /Al₂O₃+ZSM - катализаторе, характерна широкая п.п. 3600-3000 см⁻¹, на фоне которой видны два максимума 3400 и 3320 см⁻¹. Кроме того, имеются п.п. 1700, 1600 1560 и 1450 см⁻¹. В случае Y/Al₂O₃+ZSM-катализатора в ИК-спектрах NH₃адс присутствует широкая интенсивная полоса поглощения 3600-3400 см⁻¹, с максимумами 3400, и 3320 см⁻¹, а также п.п. 1710, 1680, 1600, 1500 и 1300 см⁻¹.

С помощью температурно-программированной десорбции аммиака показано, что в ряду Ga/Al₂O₃+ZSM < La/Al₂O₃+ZSM < Y/Al₂O₃+ZSM наблюдается увеличение прочности связи аммиак-кислотный центр катализатора, что указывает на усиление кислотных свойств и крекирующей способности каталитической системы

ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТА НРЗЭУ

Чжу Д.П., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дроздов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: doronin@incat.okno.ru

Исследованы термостабильность и деалюминирование катион–декатионированной формы цеолита (НРЗЭУ) в матрицах различного химического и фазового состава (алюмосиликат, оксид алюминия, кальцевая форма монтмориллонита, оксид кремния) при гидротермальных обработках, имитирующих условия эксплуатации катализаторов крекинга в промышленных установках. Изучены адсорбционные и каталитические свойства цеолитов в данных матрицах.

Синтезированные модельные образцы содержали 25 % масс. цеолита (НРЗЭУ) и 75 % масс. различных матриц. Образцы подвергались термопаровой обработке в 100 % водяном паре в диапазоне температур 500 - 775 °С в течение 6 часов.

На основании данных РФА об изменении относительной кристалличности цеолита после термопаровых обработок, матрицы, по термостабилизирующему действию на цеолит, располагаются в ряд:

алюмосиликат > оксид кремния > монтмориллонит > оксид алюминия

Подобное распределение можно связать с катионной емкостью матрицы из алюмосиликата и миграцией катионов натрия из цеолита в матрицу.

Изменение кристалличности цеолита в ходе термопаровых обработок также оценивалась по объему микропор образцов из анализа изотерм адсорбции азота. Высокой термостабильностью обладает цеолит в матрице из аморфного алюмосиликата. Для других матриц характер изменения в термостабильности образцов не совпадает с рентгеновскими данными, что возможно обусловлено частичной блокировкой микропористого пространства цеолита элементами матрицы.

Степень деалюминирования цеолита определяется содержанием алюминия в используемой матрице. Соответственно, наименьшее деалюминирование цеолита наблюдается для матрицы из оксида алюминия, а высокая степень деалюминирования цеолита для матрицы из оксида кремния.

По влиянию на каталитическую активность матрицы располагаются следующим образом (таблица 1):

алюмосиликат > оксид алюминия > монтмориллонит > оксид кремния

Таблица 1. Каталитические свойства образцов по МАТ (Micro activity test)

Матрица катализатора	Аморфный алюмосиликат	Оксид кремния	Оксид алюминия	Кальциевая форма монтмориллонита
Конверсия, %	78,84	46,03	69,45	60,88
Выход, % масс.				
Σ(CН ₄ , С ₂ Н ₆ , С ₂ Н ₄)	4,04	2,33	2,30	2,36
Пропан-пропиленовая фр.	9,37	5,16	6,78	6,56
Бутан-бутиленовая фр.	16,27	8,89	12,13	11,91
Бензин	46,01	28,05	41,79	39,40
Легкий газойль	13,34	20,88	20,72	18,25
Тяжелый газойль	7,82	33,09	9,83	20,87
Кокс	3,16	1,61	6,46	0,65
Селективность, %				
Бензин	58,36	60,93	60,17	64,72
Кокс	4,01	3,50	9,29	1,07

Очевидно, что низкая степень dealюминирования цеолита в матрице из оксида алюминия (модуль решетки цеолита около 8), несмотря на низкую кристалличность, позволяют иметь высокую активность по сравнению с матрицей на основе оксида кремния (модуль решетки цеолита около 14).

Оксид кремния является инертной матрицей для крекинга углеводородов, поэтому активность образца с данной матрицей можно целиком отнести к цеолитной активности. Высокая активность образца с алюмосиликатной матрицей обусловлена вкладом матричной активности и твердофазным перераспределением катионов натрия между цеолитом и матрицей.

Необходимо отметить очень низкий выход и селективность по коксу образца с матрицей на основе кальциевой формы монтмориллонита.

Таким образом, изученные закономерности позволяют предсказывать термостабильные свойства цеолита в матрицах разного химического и фазового состава. Кроме того, при создании катализаторов крекинга необходимо достижение определенного компромисса между активностью и термической стабильностью образцов, степенью dealюминирования и кристалличностью цеолитного компонента.

СТОЛБЧАТЫЕ ГЛИНЫ В КРЕКИНГЕ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Щукина О.В., Волкова Л.Д., Закарина Н.А.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat@nursat.kz

Проведен синтез и изучены каталитические и структурные свойства сшитых Me_1 - и Me_2 монтмориллонитовых глин Таганского месторождения. Показана достаточно высокая активность столбчатых глин в крекинге керосино-газойлевой фракции М вакуумного газойля высокопарафинистой Кумкольской нефти.

Известно, что каталитические процессы играют центральную роль в нефтехимической промышленности. Поэтому поиску новых сорбентов и катализаторов и улучшению качества уже существующих уделяется большое внимание. Столбчатые глины можно отнести к новому классу пористых материалов, пригодных для использования в качестве катализаторов и сорбентов нового поколения. Для их синтеза, в первую очередь, используют бентонитовые глины. Казахстан обладает большими запасами слоистых алюмосиликатов и задача их рационального использования является актуальной.

Целью настоящего исследования является синтез и изучение сшитого алюминием и цирконием Таганского монтмориллонита в крекинге фракций высокопарафинистой Кумкольской нефти без добавления цеолита.

Монтмориллонит (ММ), пилларированный катионами Me_1 (Me_1 -ММ) и Me_2 (Me_2 -ММ) получали по известным методикам. Активность образцов исследовали в установке с неподвижным слоем катализатора (ОСТ 38.01176-79) в крекинге керосино-газойлевой фракции (КГФ) с интервалом выкипания 205-350 °С при объемной скорости подачи 1,5 ч⁻¹ и вакуумного газойля (ВГ), выкипающего в интервале 350-500 °С при объемной скорости подачи 2,4 ч⁻¹.

Структурные характеристики полученных образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Удельная поверхность исходного ММ 69 м²/г возрастает до 232 м²/г и 176 м²/г для Me_1 -ММ и Me_2 -ММ, соответственно; объем пор увеличивается от 0,275 см³/г до 0,335 и 0,325 см³/г.

Преобладающими при пилларировании становятся мезопоры с радиусом 5-8 нм. Данные РФА показали, что в случае Me₁-ММ катионы вызывают раздвижение слоев на 0,5 нм (от 1,26 до 1,76 нм). Для Me₂-ММ наряду с кристаллической фазой фиксируется появление аморфной фазы.

Данные по активности сшитого монтмориллонита в крекинге КГФ и ВГ приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Крекинг КГФ Me₁-ММ и Me₂-ММ при 450 °С

Образец	Me ₁ -ММ		Me ₂ -ММ	
	Без учета C ₅₊	С учетом C ₅₊	Без учета C ₅₊	С учетом C ₅₊
Продукты крекинга, %				
Газ	14,3	12,0	8,3	11,1
Бензиновая фракция (н.к.-205 °С)	67,0	69,3	57,3	60,1
Тяжелый остаток (> 205 °С)	15,0	15,0	29,3	29,3
Кокс	1,7	1,7	3,0	3,0
Потери	2,0	2,0	2,1	2,1
Итого	100		100	
Конверсия, %	83,0		68,6	
Октановое число	80		79	

Из данных таблицы 1 следует, что сшитые ММ обладают значительной активностью в крекинге КГФ, особенно в случае Me₁-ММ. Выход бензиновой фракции составляет 69,3 % (с учетом C₅₊)

Таблица 2. Крекинг ВГ на Me₁-ММ и Me₂-ММ при 480 °С

Образец	Al-ПМ		Zr-ПМ	
	Без учета C ₅₊	С учетом C ₅₊	Без учета C ₅₊	С учетом C ₅₊
Продукты крекинга, %				
Газ	18,2	15,8	14,1	11,0
Бензиновая фракция (н. к. -205 °С)	36,4	38,8	33,1	36,2
Легкий газойль (205-350 °С)	27,8	27,8	33,3	33,3
Тяжелый остаток (>350 °С)	12,0	12,0	12,8	12,8
Кокс	3,6	3,6	4,8	4,8

Образец	Al-ПМ		Zr-ПМ	
	Потери	2,0	2,0	1,9
Итого	100		100	
Конверсия, %	58,2		52,0	
Октановое число	83		82	

В крекинге ВГ синтезированные образцы показали близкие активности.

Сделан вывод о целесообразности использования столбчатых глин в крекинге реального сырья.

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Данилов А.В., Газизова А.Д., Закумбаева Г.Д.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat@nursat.kz

В данной работе были синтезированы и исследованы модифицированные алюмоникельмолибденовые катализаторы КТ-22 и КТ-23. Гидропереработка прямогонного бензина на КТ-22 и КТ-23 проводилась при $P_{H_2}=2$ МПа, H_2 :сырье= 200 и варьировании температуры от 320 до 400 °С и скорости подачи сырья 4-6 час⁻¹. Показано, что при гидропереработке октановое число возрастает от 40 до 56,8 пункта.

В мировом масштабе с целью защиты окружающей среды введены новые жесткие стандарты по содержанию в моторных топливах: серы и азота – 0,001-0,005 %, бензола – 0,8-1,0 %, ароматических углеводородов-20-22 %, олефинов – 20-25 %. Нефтеперерабатывающая промышленность нуждается в интенсификации процессов гидропереработки и облагораживания бензина и дизельного топлива.

Катализаторы готовили пропиткой смеси Al_2O_3+HZSM водными растворами нитрата никеля, парамолибдата аммония и других промотирующих добавок, таблетировали в гранулы, сушили при температуре 100-250 °С (5 час), прокачивали на воздухе при 500 °С (5 час) и восстанавливали в реакторе проточного типа в потоке H_2 . Перед опытом катализаторы восстанавливали H_2 и осерняли элементарной серой, отношение сера: катализатор равно 1 : 10. В качестве сырья использовали прямогонный бензин с октановым числом 40 пунктов (и.м.), с содержанием серы 0,001 мас. %.

Катализаторы в сульфидированном состоянии были исследованы методами электронной микроскопии, БЭТ и ИК-спектроскопии, в качестве спектрального зонда выбрана молекула аммиака. Катализаторы КТ-22 и КТ-23 имеют следующие характеристики: поверхность - 150 и 79,6 м²/г; общий объем пор - 0,52 и 0,27 см³/г; насыпная плотность – 0,6 и 0,6 г/см³, соответственно.

Гидропревращение прямогонного бензина на катализаторе КТ-23 ($P_{H_2} = 2$ МПа, H_2 :сырье = 200) было исследовано при варьировании температуры опыта от 350 до 400 °С и объемной скорости 2,5-5 час⁻¹. При низкой объемной скорости ($V = 2,5$ час⁻¹) с ростом температуры выход жидкой фазы изменяется в пределах: 98 % (350 °С), 95,7 % (380 °С) и 97,2 % (400 °С). С ростом температуры возрастает выход C_1 - C_4 -алканов в результате гидрокрекинга углеводородов, входящих в состав бензина. Содержание изопарафинов с ростом температуры от 350 °С до 400 °С снижается от 63,3 до 62,0 %, а выход н-парафинов C_5 - C_9 мало меняется и составляет 22,3-22,8 %. Концентрация ароматических углеводородов в этих условиях колеблется в пределах 8,9-9,6 %, тогда как в исходном бензине его содержание равно 10 %. После гидрооблагораживания в составе бензина обнаружено 0,4-0,8 % олефинов.

При повышении объемной скорости подачи сырья от 2,5 до 5 час⁻¹ выход гидропереработанного бензина возрастает до 99,0 %. В оптимальных условиях ($P_{H_2} = 2$ МПа, H_2 :сырье = 200, $T = 400$ °С, $V_{об} = 5$ час⁻¹) октановое число прямогонного бензина при одном проходе через катализатор повышается на 11,5 пунктов и составляет 51,5 по исследовательскому методу.

Определение октанового числа по и. м. (ГОСТ 8226) проводилось совместно с Центром экспертизы и сертификации нефтепродуктов (ЦЭСН-Аналит, г. Алматы).

Природа кислотных центров полифункционального катализатора КТ-23 изучена методом ИКС. В спектре аммиака, адсорбированного на катализаторе КТ-23 при 200 °С ($t = 15$ минут), фиксируются полосы поглощения (п.п) 3700 - 3000 см⁻¹ с максимумами при 3330, 3450, 3200, а также п.п. при ν 1720, 1680, 1600, 1450, 1200, 900 см⁻¹, соответствующие адсорбции молекул NH_3 на бренstedовских и льюисовских кислотных центрах. После вакуумирования образца, сохраняются п.п. ν 3700-3000 см⁻¹, ν 1600, 1400, 1200 см⁻¹. Таким образом, поверхность полифункционального катализатора КТ-23, модифицированного различными добавками, характеризуется протонодонорными бренstedовскими и электроноакцепторными льюисовскими кислотными центрами, ответственными за реакции гидрокрекинга, дегидрирования и гидроизомеризации. Дегидрирование н-алканов по >C-H-связи подтверждается наличием олефинов в катализате.

После гидропереработки прямогонного бензина на КТ-22 при $P_{H_2}=2$ МПа, H_2 :сырье = 200, $T=400$ °С и скорости подачи сырья 5 час^{-1} , октановое число по и.м., за один проход сырья, повышается на 16,8 пункта и равно 56,8. Выход гидропереработанного бензина составляет 99,0 %.

Результаты исследования свойств полифункциональных катализаторов КТ-22 и КТ-23 позволяют предполагать возможность их использования для гидропереработки прямогонного бензина с целью производства компонентов высокооктановых автомобильных топлив с низким содержанием ароматических соединений и серы.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ МОНО-, ДИ-, ТРИ- И ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗОЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сембаев Д.Х., Воробьев П.Б., Саурамбаева Л.И., Габдуллина Л.Ф., Чухно Н.И.

*ДГП “ИХН им. А.Б. Бектурова“ РГП “ЦХТИ” МОН РК, Алматы, Казахстан
E-mail: dauren.sb@mail.ru*

Изучено влияние реакционной среды, химического и фазового состава катализаторов на основе V_2O_5 и оксидов Al, Ti, Zr, Sn на их активность и селективность в реакции окислительного аммонолиза метилбензолов в нитрилы и имида ароматических карбоновых кислот – сырье для бензогуанаминовых смол, термостойких полимеров и физиологически активных веществ.

Каталитическая система V_2O_5 – TiO_2 обладает высокой эффективностью в процессах окислительного аммонолиза метилбензолов, обеспечивая получение бензонитрила из толуола, изофталонитрила из м-ксилола, терефталонитрила из п-ксилола. Установлено, что в процессе приготовления и эксплуатации V–Ti–O–катализатора в его поверхностных слоях формируется непрерывный ряд твердых растворов замещения VO_2 – TiO_2 . Активность и селективность катализаторов с относительно высоким содержанием V_2O_5 определяется соотношением твердого раствора и свободного V_2O_5 . Например, при окислительном аммонолизе о-ксилола на катализаторах этой группы основным продуктом реакции был фталимид. Специальными опытами показано, что источником фталимида может быть фталонитрил, который образует с V_2O_5 поверхностный фталоцианиновый комплекс, распадающийся в присутствии кислорода и паров воды с образованием фталимида. Для катализаторов с низким содержанием V_2O_5 (меньше 20 % в исходной смеси) характерен частичный распад твердого раствора с образованием свободного V_2O_3 . В этом случае каталитические свойства системы зависят от соотношения твердого раствора и V_2O_3 . На таких контактах из о-ксилола с высокой селективностью получены о-толуонитрил и фталонитрил.

При окислительном аммонолизе 1,3,5-триметилбензола на V–Ti–O–катализаторах получается смесь моно-, ди- и тринитрилов. В мягких условиях с выходом 44 мол. % получен 3,5-диметилбензонитрил. При окислительном аммонолизе 1,2,4-триметилбензола в зависимости от состава катализатора и

условий процесса образуются 4-цианфталимид или тринитрил тримеллитовой кислоты с выходом 70 и 55 мол. %, соответственно. Среди тетраметилбензолов в окислительном аммонолизе изучен лишь 1,2,4,5-тетраметилбензол. Основные продукты его превращений на V–Ti–O–катализаторах, 1,2,4,5-тетрацианбензол и диимид пиромеллитовой кислоты, в зависимости от состава катализатора и условий реакции могут быть получены с выходом до 70 мол. %. Как и в случае о-ксилола, аммиак тормозит процессы внутримолекулярной циклизации. Увеличение его концентрации способствует повышению выхода продуктов с изолированными функциональными группами, главным образом нитрилов метилбензойных кислот и 1,2,4,5-тетрацианбензола.

Главным продуктом окислительного аммонолиза о-ксилола на катализаторах, содержащих V_2O_5 и $\gamma-Al_2O_3$, был фталимид. Отсутствие фталонитрила среди продуктов реакции можно связать с его превращением во фталимид через стадию формирования поверхностного фталоцианинового комплекса. Надо полагать, в ряду V–Al–оксидных катализаторов наиболее высокой способностью к взаимодействию с фталонитрилом обладает ортованадат алюминия, на котором выход фталимида достигал 85 мол. %.

В системе $V_2O_5-ZrO_2$ с эквимольным отношением оксидов в процессе приготовления катализатора образуется химическое соединение диванадат циркония ZrV_2O_7 . Контакты с избытком одного из оксидов двухфазны и содержат данный оксид и ZrV_2O_7 . Установлено, что активность и селективность V–Zr–оксидных катализаторов в окислительном аммонолизе о-ксилола сильно зависит от их фазового состава. Системы $V_2O_5-ZrV_2O_7$ отличаются повышенной избирательностью по о-толуниотрилу. Для систем $ZrV_2O_7-ZrO_2$ характерна высокая активность и селективность в образовании фталимида.

Модифицирование V–Ti–оксидного катализатора диоксидом олова вызывает увеличение активности и селективности по отношению к образованию терефталонитрила из п-ксилола и фталимида из о-ксилола. Выход указанных продуктов при использовании V–Ti–Sn–O–катализаторов достигал 84 мол. %. Улучшение каталитических свойств связано, по нашему мнению, с ростом реакционной способности V_2O_5 под влиянием SnO_2 и стабилизирующим действием последнего на соотношение между твердым раствором VO_2-TiO_2 и V_2O_5 . Недостатком V–Ti–Sn–O–катализаторов является их дезактивация при высоких нагрузках по углеводороду, связанная с глубоким восстановлением SnO_2 .

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Старцев А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: startsev@catalysis.ru

Сероводород является основным побочным продуктом нефте- и газопереработки, гидрометаллургии, газификации углей, в больших количествах (до 50-80 %) содержится в газоконденсатных месторождениях природного газа, является основным продуктом разложения многих минеральных и органических веществ. Одновременно с этим, сероводород является сильным токсичным ядом, вызывающим отравление живых организмов. Поэтому отходящие газы всех промышленных производств должны быть тщательно очищены от сероводорода. В то же время, сероводород может быть исходным сырьем для производства ценного химического продукта – водорода.

Прямое термическое разложение сероводорода на водород и серу по реакции:



является сильно эндотермическим процессом и может с заметной скоростью протекать лишь при высоких температурах. Стоимость получаемого таким способом водорода не сопоставима со стоимостью при его получении известными способами. Фотохимическое, плазмохимическое, электрохимическое и ферментативное разложение сероводорода по реакции (1) также не нашло широкого распространения по той же причине. Поэтому большинство промышленных процессов утилизации сероводорода базируются на хорошо отработанной технологии по методу Клауса. В настоящее время разработаны также способы прямого парциального окисления сероводорода до элементарной серы и воды. Однако в этих случаях водород «теряется» в виде воды.

Использование же катализаторов позволяет направить химическую реакцию по новому маршруту, что может существенно понизить температуру

ее реакции. Именно эта возможность обнаружена в лаборатории сульфидных катализаторов. Оказалось, что реакция (1) может протекать уже при низкой температуре со 100 % конверсией и селективностью.

В докладе будут представлены экспериментальные свидетельства возможности осуществления реакции (1) при низких температурах. Будет представлен энергетический профиль данной реакции.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА ОКИСЛЕНИЕМ *n*-БУТИЛЕНА

Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Матвеев К.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

Разработан новый способ промышленного синтеза метилэтилкетона каталитическим окислением *n*-бутилена в присутствии водных растворов (Pd + H₄P_zMo_yV_xO_b).

Основная масса производимого в мире метилэтилкетона (МЭК) используется в качестве растворителя для красок, эмалей, покрытий, полиуретановых и других смол. В России МЭК используется в качестве депарафинизатора смазочных масел, обеспечивающего их морозоустойчивость. МЭК является также сырьём для химических производств тонкого органического синтеза. В настоящее время МЭК в России не производится.

В 70-е годы XX в. нами был предложен способ прямого каталитического окисления *n*-бутиленов в МЭК по реакции (1) [1].



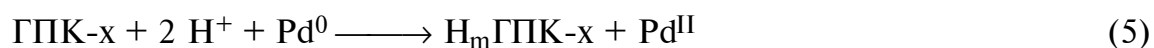
Катализаторами этого процесса были водные растворы комплекса палладия(II) и Мо-V-фосфорных гетерополикислот H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O₄₀ (ГПК-*x*, 2 ≤ *x* ≤ 6) структуры Кеггина.

Для обеспечения взрывобезопасности и улучшения селективности процесс (1) проводили в две стадии в разных реакторах: 1) взаимодействие *n*-C₄H₈ с раствором катализатора по реакции (2) с образованием восстановленной формы ГПК-*x* (H_mГПК-*x*); 2) регенерация окисленной формы ГПК-*x* кислородом по уравнению (3):



Избирательность каталитической системы (Pd^{II} + ГПК-*x*) в её двухстадийном варианте (2) + (3) достигает 96–98 %.

Реакция (2), в свою очередь, состоит из стадий (4) и (5), в ходе которых комплекс Pd^{II} окисляет *n*-C₄H₈ в МЭК, а ГПК-*x* окисляет Pd⁰ в Pd^{II} [2]:



Многостадийной является и реакция (3). Полнота её протекания возрастает с повышением температуры и давления O_2 [3]. Производительность катализатора ($\text{Pd}^{\text{II}} + \text{ГПК-х}$) в процессе (2) + (3) определяется числом атомов ванадия (x) в молекуле ГПК-х и её концентрацией.

В 1986-1987 гг. на Омском заводе СК была построена опытная установка для отработки технологии МЭК-процесса. В целом испытания новой технологии прошли успешно. Однако катализатор на основе Na-соли ГПК-4 оказался недостаточно устойчивым, поскольку его окисленные формы постепенно выделяли ванадийсодержащие осадки ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) из-за недостаточной гидролитической устойчивости растворов при температурах ~ 140 °С.

В 2000 году были возобновлены работы по совершенствованию катализатора ($\text{Pd}^{\text{II}} + \text{ГПК-х}$). Вместо ГПК-х структуры Кеггина были использованы Мо-V-фосфорные ГП-кислоты новых составов, отвечающих брутто-формуле $\text{H}_a\text{P}_z\text{Mo}_y\text{V}_x\cdot\text{O}_b$ (ГПК-х'), удовлетворяющей следующим условиям: $1 \leq z \leq 3$; $8 \leq y \leq 16$; $1 \leq x' \leq 12$; $a = 2b - 6y - 5(x'+z)$; $40 \leq b \leq 89$ [4]. Растворы новых ГПК-х' смогли выдержать температуры до 180–190°С без образования осадков. Использование таких температур позволило увеличить глубину и скорость регенерации ГПК-х' по реакции (3), в 6 раз увеличить производительность катализатора, а также его стабильность.

В настоящее время на базе ООО “Синтез-Инжиниринг” (г. Дзержинск Нижегородской обл.) построена новая опытная установка по отработке МЭК-технологии производительностью до 300 кг МЭК/сутки. При её проектировании была значительно изменена конструкция отдельных аппаратов. Для производства катализатора ($\text{Pd}^{\text{II}} + \text{ГПК-х}'$) построена катализаторная фабрика.

Литература

1. Pat. 826603, Belgium, 1975. / Matveev K.I., Shitova N.B., Pai Z.P. et al. – 27 p.
2. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // React. Kin. Cat. Letters – 2003, V.80, N.1, P.171-180.
3. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И.. // Химия в интересах устойчивого развития – 2004, Т. 12, С. 683-688.
4. Пат. 2243818, Россия, 10.01.2005. / Матвеев К.И., Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Балашов А.Л., Федотов А.В. // Изобретения – 2005, вып. 1.

ПРОМОТИРОВАННЫЙ ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ АЛКАНОВ

Ширина М.И., Бахарев Р.В., Смирнов В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

В данной работе на примере конверсии парафинов изучены каталитические свойства промотированного хлорида алюминия в условиях ограниченной молекулярной подвижности при низких температурах. Впервые обнаружено, что в зависимости от промотора (алкилгалогенид или соль переходного металла) трансформация алканов развивается по двум различным механизмам. Выявлено нетривиальное направление превращений парафинов, приводящее к образованию алканов нормального строения с меньшим на единицу числом атомов углерода. Показано, что механизм с участием неклассических карбониевых ионов, рассматриваемый обычно для реакций углеводородов в протонных суперкислотных средах, может реализовываться и в матрицах углеводородов под действием апротонных кислот Льюиса, в частности, промотированного солями кобальта хлорида алюминия.

Кислоты Льюиса - катализаторы важнейших технологических процессов. Особое место занимает хлорид алюминия, являющийся главным компонентом целого ряда каталитических систем. Однако механизм катализа с его участием до сих пор остается дискуссионным. Установление механизма тормозится недостатком надежной информации о взаимодействии субстратов каталитических реакций. В данной работе проблема решается путем исследований динамики формирования и эволюции каталитических систем в условиях ограниченной молекулярной подвижности. Такой подход позволяет разделить процессы на отдельные стадии, выявить наиболее активные каталитические частицы, установить их строение и роль в катализе.

Каталитические системы на основе хлорида алюминия готовили путем совместной конденсации паров реагентов в вакууме на охлажденную до 80 К зеркальную поверхность медного блока оптического реактора. Исследования динамики систем проводили *in situ* методом ИК спектроскопии в температурном интервале 80-290 К, и *ex situ* осуществляли анализ продуктов реакции методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии.

Низкотемпературные превращения нормальных и разветвленных C₇-C₁₀ алканов в совместных конденсатах с хлоридом алюминия начинались уже в интервале 170-220 К. Введение промоторов - хлорида кобальта или бутилхлоридов, приводило к увеличению низкотемпературной конверсии алканов в 5-6 раз. Совершенно необычным оказался состав получаемых

продуктов. Например, для н-октана (Рис. 1), наряду с увеличением доли продуктов изомеризации, наблюдалось образование до 30 % нетипичного для конверсии парафинов на кислотных катализаторах нормального гептана, при этом селективность по углеводородам C₄-C₅ не превышала 10 %. В то же время для реакций с участием алкилгалогенидов в тех же условиях характерно преимущественное образование легких углеводородов.

Состав и строение лабильных промежуточных частиц, обнаруженных в исследуемых системах при низких температурах [1, 2], свидетельствует об участии карбокатионов в каталитических реакциях алканов. Однако условия стабилизации и превращений этих частиц существенно различны для разных промоторов. В случае бутилхлоридов процесс развивается в соответствии с классической схемой, принятой для кислотного катализа [3]. При конверсии алканов в присутствии солей переходных металлов наиболее вероятно прямое алкилирование парафина карбениевым ионом с образованием неклассического карбокатиона. Совокупность реакций гидридного переноса и диспропорционирования карбониевого иона определяет состав основных продуктов реакции, что согласуется с теоретическими предсказаниями [4] возможных путей превращения неклассического карбокатиона.

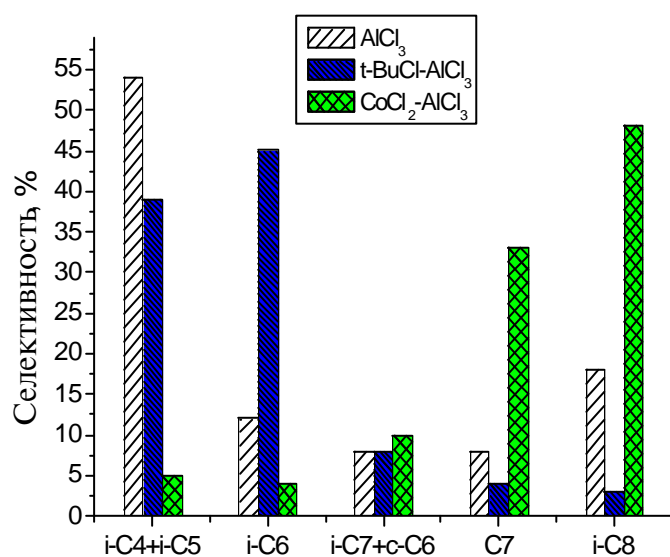


Рис. 1. Состав основных продуктов низкотемпературной конверсии н-октана в совместных конденсатах с хлоридом алюминия и промотором C₈H₁₈/AlCl₃=5-10, AlCl₃ промотор =1,5-2

Литература

1. Шилина М.И., Бахарев Р.В., Курамшина Г.М., Смирнов В.В. Известия АН. Сер. Химич., 2004, №2, 284
2. Шилина М.И., Бахарев Р.В., Петухова А.В., Смирнов В.В., там же, 2005, №1
3. Неницеску К.Д. Усп. Химии 1957, **26**, 399
4. Boronat M., Viruela P., Corma A. J. Phys. Chem. B. 1999, **103**, 7809

СЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ ДИ- И ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Белов Г.П.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

В последние годы возрастает спрос на высшие α -олефины: бутен-1 и гексен-1, которые используются для синтеза модифицированных марок полиэтилена и полипропилена, высоко- и низкомолекулярных полибутена и полигексена, а также промежуточных химических продуктов на их основе [1-6].

Среди существующих методов получения этих мономеров полимеризационной степени чистоты наиболее перспективным является метод каталитической димеризации и тримеризации этилена.

В докладе рассмотрены как фундаментальные вопросы кинетики и механизма селективной ди- и тримеризации этилена под действием комплексных металлоорганических катализаторов, так и прикладные вопросы промышленного получения бутена-1 и гексена-1 методом каталитической ди- и тримеризации этилена.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-03-32671).

Литература

1. Белов Г.П. Нефтехимия. 1977. Т.17.№1.С.1-14
2. Иванчев С.С., Жуков В.И., Белов Г.П., Иволгина С.Р., Гермашев А.И., Габутдинов М.С., Шестак Н.П. Пластические массы. 1990, №10, С. 82-83
3. Al-Jarallah A.M., Anabtawi J.A., Siddiqui M.A.B., Aitani A.M. Catalysis Today. 1992. V.14. No 1. P 1-121
4. Белов Г.П. Нефтехимия. 1994. Т.34. №2. С.115-135
5. Жуков В.И., Белов Г.П., Гермашев А.И., Валькович Г.В., Гершберг М.И., Саушкин Ю.И. Пластические массы. 1996. №5. С.6-7
6. Жуков В.И., Полевщиков Н.П., Валькович Г.В., Бородин А.А., Скорик И.Н., Белов Г.П., Петров Ю.М.. Наука - производству. 2001. №8. С.49-50

ЧИСЛО И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Букатов Г.Д., Захаров В.А., Барабанов А.А., Сергеев С.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: bukatov@catalysis.ru

Число активных центров (C_p) и константы скорости роста (K_p) при полимеризации этилена и пропилена на высокоактивных титанмагниевого катализаторах (ТМК) разного состава были определены с помощью обрыва полимеризации радиоактивной окисью углерода. При полимеризации пропилена на катализаторах состава $TiCl_4/D_1/MgCl_2 - AlEt_3/D_2$ исследовано влияние внутреннего (D_1) и внешнего (D_2) доноров на значения C_p и K_p для активных центров разной стереоспецифичности. Показано, что внутренний донор: 1) снижает K_p для нестереоспецифических центров и не влияет на K_p для стереоспецифических центров; 2) увеличивает долю стереоспецифических центров; 3) увеличивает долю спящих центров (после 2,1-внедрения пропилена) независимо от их стереоспецифичности. Внешний донор D_2 усиливает эффекты внутреннего донора D_1 . Соответствующие активные центры нанесенных ТМК и традиционного катализатора $TiCl_3$ имеют близкие значения K_p , которые почти на порядок выше для стереоспецифических, чем для нестереоспецифических центров.

Нанесенные ТМК с хорошей морфологией частиц, имеющие высокую активность при полимеризации пропилена (1 – 1.5 кг ПП/г кат·ч·атм при 70 °С), показывают очень низкую скорость полимеризации этилена (около 100 г ПЭ/г кат·ч·атм). Скорость полимеризации этилена значительно увеличивается: 1) при изменении морфологии частиц катализатора; 2) при проведении форполимеризации с пропиленом; 3) при введении α -олефина в полиэтилен в малых количествах (менее 5%). Эти эффекты были исследованы с использованием данных о значениях C_p и K_p . Показано, что низкая скорость полимеризации этилена связана с диффузионными ограничениями мономера и низкой степенью фрагментации катализатора образующимся полимером.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА С ЛИНЕЙНЫМИ И РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ОЛЕФИНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Недорезова П.М.,
Оптов В.А., Шкляр Б.Ф.¹, Антипов Е.М.¹

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: klyamkina@chph.ras.ru

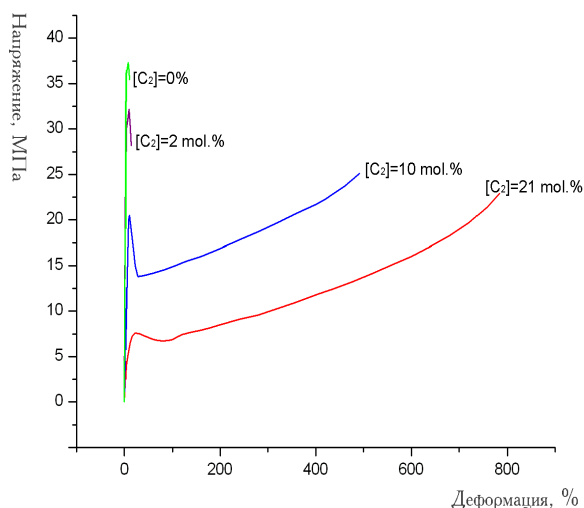
Исследована сополимеризация пропилена с этиленом, гексен-1 и 4-метил-пентен-1 в среде жидкого пропилена с использованием высокоактивных анса-металлоценов C_2 - и C_s - симметрии, активированных полиметилалюмоксаном. Синтезированы сополимеры в широком диапазоне составов. Изучено влияние строения металлоцена и природы сомономеров на каталитическое и стереорегулирующее действие катализаторов в процессах сополимеризации олефинов. Исследованы микроструктура полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики, теплофизические и деформационно-прочностные свойства синтезированных сополимеров.

В работе были использованы современные гомогенные металлоценовые катализаторы: рац- $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ (МЦ-1), рац- $Me_2Si(2-Me-4PhInd)_2ZrCl_2$ (МЦ-2) - C_2 -симметрии и $Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2$ (МЦ-3) - C_s -симметрии, которые позволяют получать с высокими выходами изотактический (МЦ-1, МЦ-2) и синдиотактический (МЦ-3) полипропилен.

Установлено, что введение небольших количеств этилена и 4-метил-пентена-1 в реакционную среду приводит к заметной активации изоспецифических систем. В процессах сополимеризации пропилена и гексена-1 в исследованных условиях как на изоспецифической, так и синдиоспецифической системе активации катализатора не наблюдается. Установлено, что введение заместителей в инденильный лиганд позволяет увеличить как активность каталитической системы, так и молекулярную массу сополимеров.

На основании данных ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также калориметрических исследований был сделан вывод о том, что распределение сомономерных звеньев в синтезированных сополимерах близко к статистическому.

Для всех систем определены константы сополимеризации пропилена, этилена, гексена-1 и 4-метил-пентена-1. Показано, что характер внедрения сомономера в полимерную цепь зависит как от структуры металлоцена, так и от типа сомономера.



Деформационные кривые сополимеров пропилена и этилена, полученных на каталитической системе МЦ-2/МАО (T=30 °C)

на исследованных каталитических системах позволяет получить ряд материалов, существенно различающихся по своим механическим показателям — от жесткого и достаточно хрупкого гомополимера до сополимеров, обладающих ярко выраженными эластическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-03-32566

Исследованы структурные особенности синтезированных сополимеров и их теплофизические свойства. Изучены молекулярно-массовые и деформационно-прочностные характеристики полученных полимерных материалов. Введение даже небольших количеств одного из сомономеров приводит к заметному изменению свойств сополимера по сравнению с исходным гомополимером. Показано, что сополимеризация пропилена с линейными и разветвленными олефинами в среде жидкого пропилена

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АНСА-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Недорезова П.М., Аладышев А.М., Оптов В.А., Цветкова В.И.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: pned@chph.ras.ru

Исследован процесс полимеризации пропилена в среде жидкого пропилена с использованием гомогенных высокоактивных каталитических систем на основе анса-металлоценов C_2 -симметрии: *рац*- $Me_2SiInd_2ZrCl_2$, $Me_2Si(4Ph-2Et-Ind)_2ZrCl_2$ (*рац*:*мезо*=1:2), *рац*- $Me_2Si(4-Ph-2-Me-Ind)_2ZrCl_2$, C_s -симметрии: $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ и C_1 -симметрии: $Me_2C(3-MeCp)(Flu)ZrCl_2$, *рац*-[1-(9-Flu)-2-(5,6- C_5H_5 -2Me-Ind) C_2H_4]ZrCl₂ (МЦ-1), *рац*-[1-(9-Flu)-2-(5,6- C_5H_5 -2Me-Ind) C_2H_4]HfCl₂. Изучена микроструктура и определены молекулярно-массовые, механические, теплофизические, рентгеноструктурные характеристики синтезированных образцов ПП. Синтезированы образцы ПП с очень широким диапазоном свойств - от кристаллического жесткого термопластика до аморфного эластомера.

Применение высокоэффективных гомогенных металлоценовых систем позволяет: направленно регулировать микроструктуру полимерной цепи; получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, практически не содержащие хлора; а также осуществлять синтез полимеров, который до появления металлоценовых катализаторов был не возможен.

В данной работе при полимеризации пропилена в массе с использованием анса-металлоценов C_1 , C_2 и C_s - симметрии получены все известные стереоизомеры ПП - изотактический, синдиотактический, полуизотактический, стереоблочный. Изучена взаимосвязь между составом и структурой металлоценов, их каталитической активностью и свойствами ПП.

Основные особенности синтезируемых полимеров:

изотактический ПП – высокая изотактичность, контролируемый молекулярный вес, высокий модуль упругости при растяжении (1700 - 2200 МПа), высокая степень кристалличности (60-70 %), повышенная устойчивость к термоокислению;

синдиотактический ПП — материалы характеризуются повышенной эластичностью, ударной прочностью и высокой прозрачностью;

полуизотактический ПП — липкий, аморфный, не имеющий температуры плавления материал (можно использовать в качестве пластификаторов и депрессорных присадок к нефтям);

стереоблочный ПП — аморфный или умеренно кристаллический материал, обладает хорошими эластомерными свойствами.

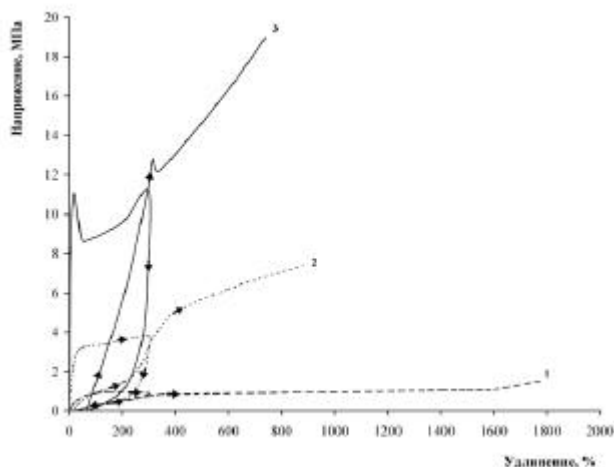


Рис. 1. Кривые деформация — напряжение образцов ПП, синтезированных с использованием МЦ-1/МАО при 30 °C (1), 50 °C (2), 70 °C.

стереодефектами. При использовании металлоценов C_1 -симметрии, в отличие от металлоценов C_2 - и C_S -симметрии, уменьшение температуры полимеризации и увеличение концентрации мономера приводит к уменьшению стереорегулярности ПП. Интересно, что аналогичные зависимости наблюдаются и при полимеризации пропилена с использованием гетерогенных Ti/Mg катализаторов.

Более стереорегулярные с высокой степенью кристалличности образцы ПП, синтезированные при повышенных температурах на металлоценах C_1 -симметрии, характеризуются более высокими значениями прочности, модуля упругости и остаточного удлинения (рис. 1). Образцы, сочетающие высокую ММ и умеренную изотактичность, проявляют хорошие эластомерные и прочностные свойства.

Рассматриваются пути контролируемого роста полипропиленовой цепи на *анса*-металлоценах различного типа симметрии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-03-325.

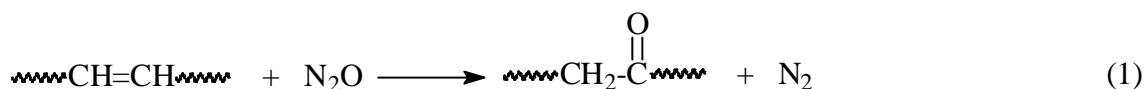
НОВЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Дубков К.А., Семиколенов С.В., Ечевская Л.Г., Мацько М.А.,
Бабушкин Д.Э., Захаров В.А., Панов Г.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СОРАН, Новосибирск

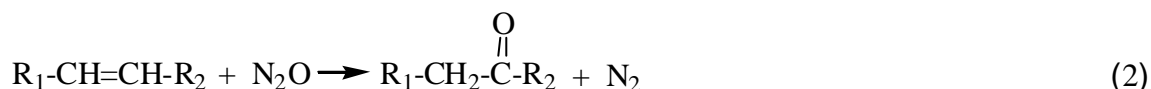
E-mail: dubkov@catalysis.nsk.su

В работе рассмотрен новый метод введения карбонильных групп в полимеры, содержащие двойные С=С связи. Этот метод основан на реакции карбоксилирования, которая осуществляется путем некаталитического взаимодействия закиси азота, N₂O, с С=С связями полимера с селективным образованием С=О групп в полимерной цепи:



Исследовано карбоксилирование полиэтилена (ПЭ) и полибутадиенового каучука при температуре 160-250 °С. Показана применимость данного метода для химического модифицирования полимеров или получения функционализированных олигомеров с заданным содержанием С=О групп и регулируемой молекулярной массой.

Известно, что закись азота способна вести некаталитическое жидкофазное окисление алкенов в карбонильные соединения с селективностью, близкой к 100 % [1]:



Реакция протекает нерадикальным путем через прямое взаимодействие молекулы N₂O с С=С связью алкена. По аналогии с «эпоксилированием» мы назвали этот тип реакций «карбоксилированием». В данной работе эта реакция впервые использована для введения карбонильных групп в полимеры с двойными С=С связями, которые являются аналогами алкенов: полиэтилен (молекулярная масса M_n=960, M_w/M_n=1.7, 12 концевых С=С связей на 1000 атомов С) [2] и *цис*-1,4-полибутадиеновый каучук СКД (M_n=128000, M_w/M_n=2.2, 250 внутренних С=С связей на 1000 атомов С).

Карбоксилирование полимеров закисью азота проводили в растворе бензола или толуола в Рагг-реакторе высокого давления при 160-250 °С. По данным ЯМР и ИКС реакция приводит к уменьшению концентрации С=С

связей и эквивалентному росту концентрации С=О групп в составе полимеров (рис. 1, 2). При карбоксидировании ПЭ количество введенного в полимер кислорода составило от 0.7 до 1.5 мас. %, что соответствует превращению от 50 до 100 % концевых С=С связей в С=О группы. В случае каучука СКД получены функционализированные полимеры с молекулярной массой от 92000 до 2700, содержащие 0.2–9.2 масс. % кислорода, что соответствует превращению от 0.7 до 34.3% С=С связей в С=О группы (табл. 1).

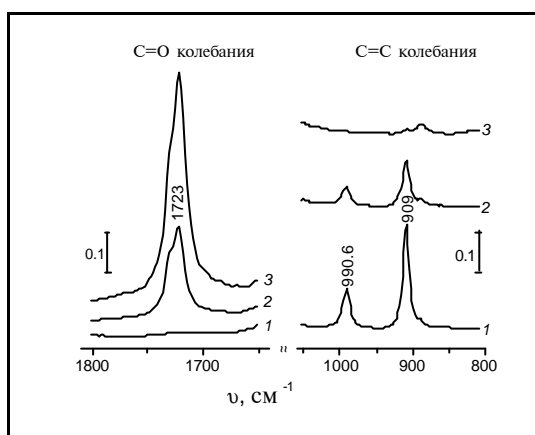


Рис. 1. Влияние карбоксидирования азотом на ИК-спектры ПЭ:
1 – исходный ПЭ, 2 – ПЭ + N₂O 230 °С,
3 – ПЭ + N₂O 250 °С.

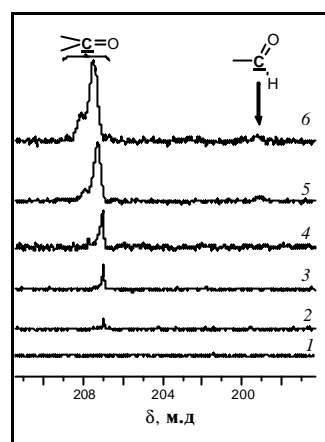


Рис. 2 Влияние карбоксидирования на ¹³С ЯМР спектры СКД в области С=О групп: (1) – исходный СКД, (2-6) – СКД + N₂O 160-230 °С (образцы 2-6, табл. 1).

Табл. 1 Характеристики карбоксидированных образцов СКД

№	Образец (температура-время)	Конверсия С=С связей, X _{С=С} (%)	Количество С=О групп (мас. %)	M _n ×10 ⁻³	M _w /M _n
1	СКД-исх.	0	0	128	2.2
2	СКД-160-12	0.7	0.2	92	1.9
3	СКД-200-5	2.6	0.75	38	2.0
4	СКД-200-10	5.5	1.6	23	2.1
5	СКД-230-6	17.9	5.0	6.3	2.2
6	СКД-230-12	34.3	9.2	2.7	2.0

Согласно методу ГПХ введение небольшого количества С=О групп мало влияет на молекулярную массу полимеров и позволяет проводить их модифицирование с целью улучшения адгезионных или других свойств.

Более глубокое карбоксидирование частично сопровождается фрагментацией макромолекул и может приводить к многократному уменьшению молекулярной массы. Такое карбоксидирование может рассматриваться как новый метод получения функционализированных олигомеров (жидких каучуков) с заданным содержанием С=О групп и регулируемой молекулярной массой.

Литература

1. E.V. Starokon, K.A. Dubkov, D.E. Babushkin, V.N. Parmon, G.I. Panov, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 268-274.
2. С.В. Семиколенов, К.А. Дубков, Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько, Е.Б. Бургина, Д.Э. Бабушкин, В.А. Захаров, Г.И. Панов, *Высокомолекулярные соединения, Сер. В*, 46, №10 (2004) 1779-1783.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ σ -КОМПЛЕКСА [NiBr(Mes)(bpy)] И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Яхваров Д.Г., Тазеев Д.И., Синяшин О.Г., Гамбастиани Д.¹, Бианкини К.¹,
Сегарра А.¹, Леннике П.², Хей-Хоккинс Е.²

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
Казань*

¹*Istituto di Chimica dei Composti Organo Metallici, Area di Ricerca del CNR*

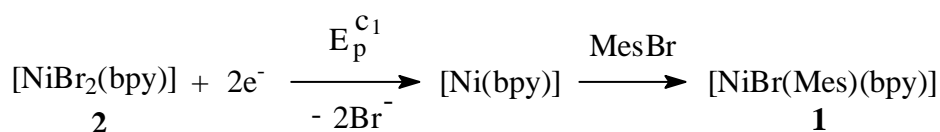
²*Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig*

E-mail: yakhvar@iopc.knc.ru

Окислительное присоединение мезитилбромида к электрохимически генерируемому комплексу [Ni(bpy)] приводит к селективному образованию σ^2 комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] (Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридил), являющемуся высокоэффективным каталитическим прекурсором процесса олигомеризации этилена.

Развитие новых высокоэффективных методов селективного синтеза металлоорганических соединений, являющихся потенциальными катализаторами промышленных процессов, занимает важное место в современной химии¹. Особое внимание в настоящее время уделяется никельорганическим комплексам, стабилизированным азотсодержащими лигандами, такими как 2,2'-бипиридил (bpy), 1,10-фенантролин или 1,4-диазабутадиины в силу их высокой эффективности и селективности².

В настоящем сообщении представлен принципиально новый электрохимический *one pot* синтез никельорганического σ -комплекса [NiBr(Mes)(bpy)] (**1**), основанный на реакции окислительного присоединения мезитил бромида к электрохимически генерируемому комплексу [Ni(bpy)] (**2**), и его использование в качестве высокоэффективного прекатализатора процесса олигомеризации этилена.



Комплекс (**1**) в комбинации с метилалюмоксаном (MAO) показал высокую каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена (Таблица 1), которая намного превосходит каталитическую активность подобных иминных катализаторов типа Брукхарта³.

Таблица 1. Олигомеризация этилена с использованием комплексов **1** и **2**^a

№	Экспе- римент ^b	Комп- лекс	количес- тво (мкмоль)	MAO (экв.)	<i>P</i> (атм.)	<i>T</i> _{исх} (°C)	ΔT (°C)	TOF ^{c,d} ($\times 10^{-3}$)	α ^{c,e}	α -оле- фины ^c (%)
1	A	1	12	300	5	25	15	82.5	0.36	31
2	A	1	12	300	12	24	17	87.3	0.37	39
3	A	1	12	300	20	24	19	89.2	0.37	45
4 ^f	A	1	12	300	5	25	14	73.0	0.38	33
5	B	1	1.2	3000	5	24	4	66.2	0.40	38
6	A	2	12	300	5	24	8	33.6	0.43	35

^aУсловия реакции: 100 мл толуол, 15 мин. ^bУсловия эксперимента. ^cОпределено методом газовой хроматографии (C₁₄/C₁₆). ^dМоль C₂H₄ / (моль Ni \times час)⁻¹. ^eПараметр Шульца-Флори α = скорость роста / (скорость роста + скорость передачи цепи) = моль C_{n+2} / моль C_n. ^fВ присутствии 0.01 моль *n*-ундецена.

Электрохимический метод позволяет селективно и в мягких условиях получать различные типы металлоорганических комплексов, содержащих сигма-связи металл-углерод, являющихся высокоэффективными катализаторами процессов олигомеризации и полимеризации ненасыщенных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совместной программы фонда CRDF и Министерства образования России "Фундаментальные исследования и высшее образование" (Research and Educational Center of KSU, REC 007), Немецкого научно-исследовательского общества (DFG, № 436 RUS 17/53/03) и Академии Наук Республики Татарстан (07-7.1-228)

Литература

1. *Technology Vision 2020. The U.S. Chemical Industry*, American Chemical Society, **1996**, p. 75; Д.Г. Яхваров, Ю.Г. Будникова, О.Г. Синяшин. *Электрохимия* **2003**, 39, 1407.
2. A. Held, F.M. Bauers, S. Mecking, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2000**, 301. C. Geyer, S. Schindler, *Organometallics* **1998**, 17, 4400; P.T. Matsunaga, J.C. Mavrapoulos, C.R. Hess, G.L. Hillhouse, *Polyhedron* **1995**, 14, 175.
3. C.M. Kilian, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция I

Молекулярный дизайн в приготовлении и исследовании нанесенных катализаторов

(СД-I-1÷СД-I-18)

Секция II

Катализ в процессах переработки углеводородного сырья

(СД-II-1÷СД-II-28)

Секция III

Каталитическая полимеризация олефинов (новые каталитические системы, состав и строение катализаторов, кинетика полимеризации и структура полимеров)

(СД-III-1÷СД-III-11)

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

Аптикашева А.Г., Ламберов А.А., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х.¹, Левин О.В.²

Казанский государственный университет, Казань

¹ОАО "Нижнекамскнефтехим", Нижнекамск

²ООО "Новокуйбышевский завод катализаторов", Новокуйбышевск

E-mail: alfina@ngs.ru

С помощью методов низкотемпературной адсорбции азота и РФА детально исследовано изменение текстуры ГОА на отдельных стадиях технологии производства активного оксида алюминия.

Эффективность каталитических систем на основе активного оксида алюминия (АОА) во многом зависит от ряда таких важных характеристик носителя как удельная поверхность, порометрический объем, определенное распределение пор по размерам и т.д., формирование которых в основном происходит на стадии синтеза гидроксида алюминия (ГОА). Зачастую, варьирование условий осаждения ГОА и последующих технологических операций в направлении оптимизации его физико-химических и кристаллических свойств приводит к значительным изменениям текстурных характеристик.

Ранее нами было показано, что в процессе низкотемпературного осаждения ($T=32\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH}=8.6$) образуются две формы псевдобемита – Пб1 и Пб2, размеры первичных частиц и параметры элементарной ячейки b которых существенно отличаются. Так, для Пб1 с содержанием 1.01-0.95 молей воды на 1 моль Al_2O_3 в межслоевом пространстве величина b составляет не более 12.19 А, тогда как для Пб2, характеризующегося избыточным (2.09-1.12 моль/моль Al_2O_3) количеством структурной воды – не менее 12.33 А. Причем, содержание первой формы моногидроксида в осадках ГОА на всех этапах технологии преобладает (97-98 масс. %) над второй (2-3 масс. %).

Целью настоящей работы является детальное рассмотрение формирования текстуры ГОА в зависимости от морфологии осадка, полученного методом непрерывного переосаждения в нестационарных условиях реального синтеза.

В качестве объектов исследования использовались образцы ГОА, отобранные после следующих технологических операций: **1** – осаждение ($T_{OC}=32\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $pH=8.6$); **2** – стабилизация в течение 90 мин. ($T=102\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=5.0$); **3** – стабилизация в течение 240 мин ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=8.8$); **4** – перемешивание; **5** – отмывка на фильтр-прессе; **6** – репульпация; **7** – отжим на фильтр-прессе.

Изотерма адсорбции образцов ГОА по классификации БДДТ [1] относится к IV типу, что является типичным для мезопористой системы. Гистерезисная петля исходного ГОА по классификации IUPAC [1] в большей мере относится к типу H3 (рис. 1, 1). Это указывает на то, что пористая структура данного образца представляет собой сквозные щелевидные поры переменного сечения, образованные частицами псевдобемита (Пб), имеющими пластинчатые формы. Высокотемпературная ($102\text{ }^{\circ}\text{C}$) стабилизация свежесосажденного осадка ГОА при интенсивном перемешивании в течение 90 мин приводит к тому, что гистерезисная петля принимает все более ясно выраженный тип H2 (рис. 1, 2) и на дальнейших стадиях синтеза не претерпевает изменений. Это свидетельствует об образовании сообщающихся цилиндрических капилляров нерегулярного сечения с узкими горлами.

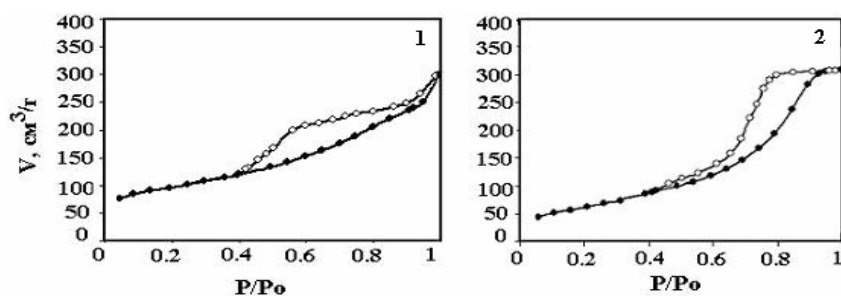


Рисунок 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (77 К) ГОА: 1 – исходный; 2 - стабилизированный в течение 90 мин (черные точки – адсорбция; белые точки – десорбция).

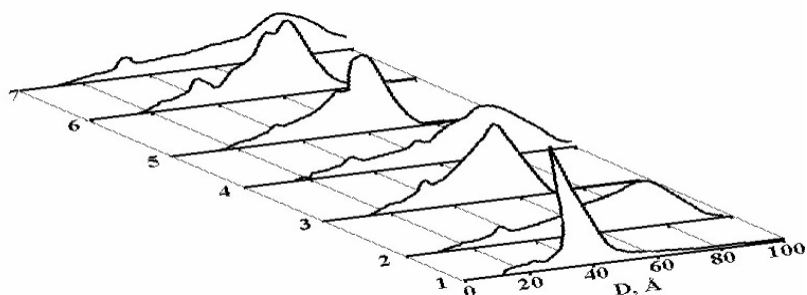


Рисунок 2. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по размерам образцов ГОА. По оси ординат – интенсивность максимума распределения пор по диаметрам dV_{Π}/dD .

По данным порограмм (рис. 2), на кривых распределения объемов пор исходного ГОА присутствует высокоинтенсивный максимум при 36 А, который при стабилизации значительно смещается в область больших значений ($D_{\text{MAX}}=80$ А), причем колебания параметров пористой структуры гидроксидов, прошедших последующие технологические стадии, обусловлены режимами, в которых они протекают. Тенденция увеличения преобладающего диаметра полостей наблюдается в пределах 100 А. При этом доля пор в диапазоне более 100 А незначительна (3-5 %). Поэтому, ввиду того, что размеры кристаллитов Пб2 (~ 900 А) не соизмеримы с диаметром пор, можно предположить, что только частицы Пб1 участвуют в формировании пористой системы ГОА.

Литература:

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТАТА Co(II) МЕТОДОМ СТА-МС

Барбашова П.С., Завьялова У.Ф.¹, Дроздов В.А., Лихолобов В.А.

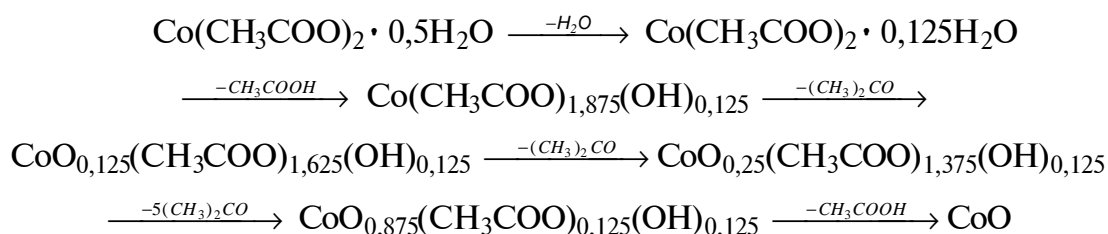
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: barbashova@list.ru

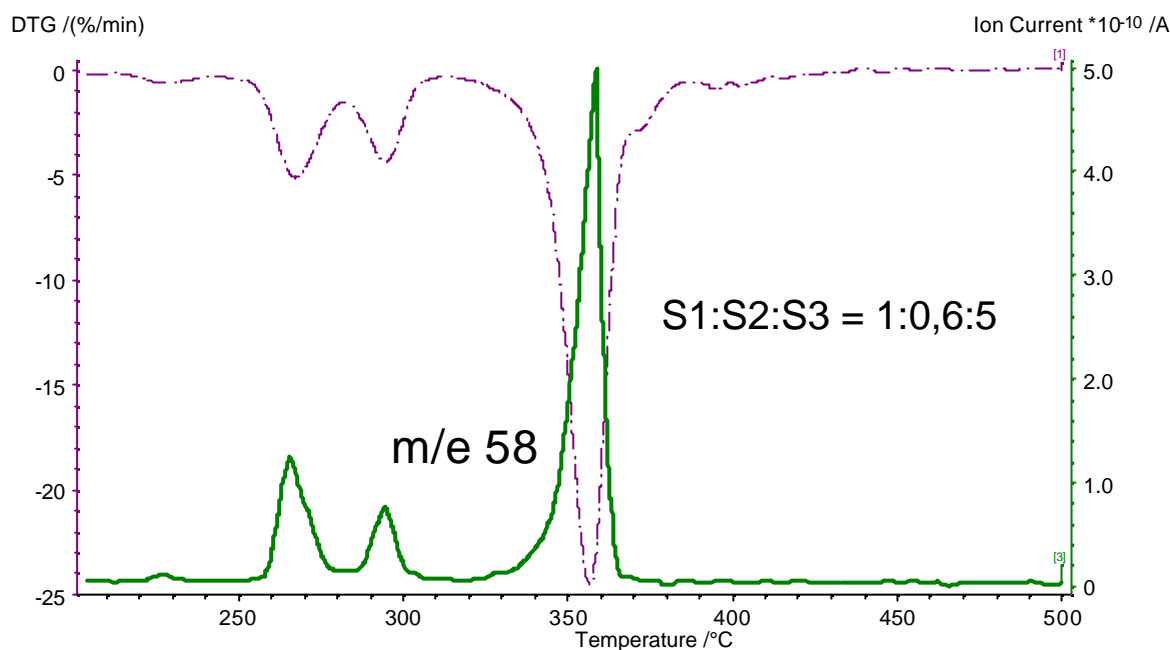
Методом СТА-МС в инертной и окислительной средах исследован процесс разложения ацетата кобальта (II) - вещества, используемого для синтеза катализаторов дожигания, в том числе и методом ПСТ. Выявлены различия в механизме разложения массивной соли и нанесенной на поверхность γ -Al₂O₃. Сделан вывод о том, что в любом случае разложение ацетата кобальта (II) проходит ступенчато, через образование ряда промежуточных оксид-ацетатов.

Методом СТА-МС исследован процесс разложения кристаллогидрата Co(OOCC₂H₅)₂·4H₂O, производства Merck, с содержанием основного вещества 99,0 % в инертной и окислительных средах. Предварительно, исследуемый кристаллогидрат был прокален в сушильном шкафу при 90°C в течение 6 часов. Поочередно предполагая различные, химически вероятные механизмы разложения, мы математически моделировали последовательность потерь масс, отвечающих химическим уравнениям отдельных стадий. Тот механизм, согласно которому теоретически предполагаемая потеря массы на каждой стадии точнее всего совпала с экспериментально полученной, был признан подходящим для описания химизма процесса.



Адекватность предложенного в ходе анализа данных ТГ механизма подтверждается данными масс-спектрометрии. Например, при анализе

второй по интенсивности линии в масс-спектре ацетона (m/e 58) видно, что отношение площадей трех пиков, отвечающее трем ступеням выделения ацетона, равно 1:0,6:5. По предложенному механизму это соотношение должно было быть равным 1:1:5.



Что касается ацетата кобальта, нанесенного на поверхность γ - Al_2O_3 , то использованный ранее метод моделирования в этом случае непригоден, так как при $T > 500$ °C начинается образование алюмината кобальта CoAlO_3 , и доля металла, прореагировавшего с поверхностью, неизвестна. Можно отметить однако, что разложение также протекает в несколько стадий, с выделением поочередно H_2O , CH_3COOH и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и, на последней стадии CO_2 .

В окислительной среде механизм реакции меняется мало.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА НА Al_2O_3 ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Березина Л.А., Матышак В.А.¹, Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.

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

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва*

E-mail: l_berezina@mail.ru

В работе проведено исследование свойств метокси-групп и маршрутов их превращения при взаимодействии метанола с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях реакции. С помощью ИК спектроскопии *in situ* показано, что в условиях реакции превращения метанола на поверхности оксида алюминия существуют формиатный и альдегидоподобный комплексы, мостиковая и линейная метокси-группы. Предложена схема реакций, протекающих при превращении метанола, изучены свойства формиатного и альдегидоподобного комплексов.

В последнее время все большее внимание уделяется процессам получения H_2 из углеводородов, что во многом обусловлено разработкой технологии топливных элементов, работающих на водороде. Смеси, богатые водородом, можно получать путем каталитического разложения и парового риформинга метанола. Основная проблема, возникающая при проведении этих реакций, связана с тем, что не удается избежать образования CO при их протекании. В связи с этим сейчас ведутся исследования, направленные на снижение концентрации CO в образующейся смеси до приемлемого уровня. Литературные данные показывают, что на поверхности оксидных катализаторов наблюдается большое разнообразие поверхностных комплексов, однако роль этих комплексов в образовании продуктов в газовой фазе, в частности монооксида углерода и водорода, не ясна.

Экспериментальная установка включала ИК Фурье спектрометр Bruker IFS-45, проточную обогреваемую кювету-реактор ($V = 1 \text{ см}^3$), блок подготовки газов, систему анализа продуктов и реагентов.

В ИК-спектрах на поверхности Al_2O_3 присутствуют полосы поглощения (п.п.): 1590, 1390, 1375 см^{-1} колебания в поверхностном формиатном комплексе; 1190 см^{-1} $\nu(\text{C-O})$ колебания в линейной и 1090 см^{-1} $\nu(\text{C-O})$

колебания в мостиковой метокси-группе; 1320 и 1630, 1650 см^{-1} – адсорбционные комплексы альдегида.

В процессе десорбции метанола в газовой фазе зафиксированы метанол, ДМЭ, H_2 , H_2O , CO_2 и CO . В соответствии с нашими данными, при температурах выше 150 $^\circ\text{C}$ на поверхности нет адсорбированного в молекулярной форме метанола. Это означает, что все продукты десорбции получают в процессе превращения поверхностных метокси-групп. Полученные данные показывают, что характер расходования линейной и мостиковой метокси-групп различен принципиально. Линейная метокси-группа расходуется в соответствии с уравнением 1-го порядка, мостиковая – в соответствии с уравнением 2-го порядка. Второй порядок расходования мостиковой метокси-группы позволяет полагать, что именно этот комплекс является источником образования ДМЭ в газовой фазе. Величина энергии активации превращения мостиковой метокси-группы составляет 25 кДж/моль. Величина энергии активации образования ДМЭ в газовой фазе, измеренная на этом же образце в аналогичных условиях [1], равна 28 кДж/моль. Линейная метокси-группа расходуется по первому порядку. Естественно полагать, что именно она участвует в образовании метанола в газовой фазе. Интересно отметить, что максимальная интенсивность п.п. комплексов альдегида совпадает по времени с практически полным отсутствием п.п. 1190 см^{-1} в спектрах. Поскольку альдегид на поверхности не только образуется, но и расходуется, такая ситуация возможна, если альдегид образуется в результате превращения линейной метокси-группы. Кинетические кривые образования формиатного комплекса, также как и кривые расходования линейной метокси-группы, обрабатываются в координатах уравнения 1-го порядка. Этот факт, а также то, что падение интенсивности п.п. формиатного комплекса имеет место тогда, когда линейная метокси-группа в спектрах не наблюдается, свидетельствуют в пользу того, что эта метокси-группа является источником образования формиатного комплекса на поверхности. Выполнена оценка концентрации на поверхности линейной метокси-группы, формиата и альдегида. Оказалось, что количество линейной метокси-группы на образце составляет $5 \cdot 10^{18}$ комплексов, количество альдегида – $2 \cdot 10^{17}$ комплексов, количество

формиата – $3 \cdot 10^{17}$ комплексов. Оценка показывает, что не более 10 % линейных метокси-групп превращается в формиат и альдегид. Остальная часть десорбируется в виде метанола. Полученные зависимости изменения интенсивности альдегидного и формиатного комплексов от времени в процессе десорбции имеют экстремальный характер. Это свидетельствует о том, что образовавшиеся поверхностные комплексы разлагаются при проведении процесса десорбции, образуя CO, CO₂, H₂ в газовой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке A/S Haldor Topsoe

Литература

1. В.А.Матышак, Т.И.Хоменко, Г.И.Лин, И.Н.Завалишин, А.Я.Розовский // Кинетика и катализ, 1999, Т.40, №2, с.295.

СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫЙ КАТАЛИЗ НА ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Букина З.М., Китаев Л.Е.¹, Ющенко В.В.¹, Калюжная А.С.¹

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

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: bukina@ips.ac.ru

Структурно-организованный катализ применительно к оксидам, ведущим превращение по кислотному механизму, предусматривает направленный синтез подобных систем с заранее определенными свойствами. Это позволяет проводить химические превращения с оптимальными показателями по конверсии и селективности. Относительно композиций с заранее сформированной структурой, к числу которых можно отнести и цеолиты, он предполагает, прежде всего, воздействие на число и силу кислотных центров, и дополнительное изменение текстурных характеристик.

В настоящей работе основой для приготовления катализаторов послужил цеолит Y с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 6,2, подвергнутый ионному обмену в растворе хлорида аммония, и деалюминированный двунатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты до величины цеолитного модуля 7,52. Далее цеолит прокачивали в атмосфере водяного пара при 750 °С, что, как известно, ведет к термической стабилизации его структуры. Учитывая возможность синэргического воздействия модифицирующих оксидных добавок на кислотные свойства получаемых образцов, деалюминированный цеолит обрабатывали раствором азотнокислого цирконила до содержания Zr 0,2, 0,4 и 0,8 масс. %. Окончательно композицию прокачивали при 500-550 °С.

В таблице 1 приведены данные рентгенофазового и ИК-спектрального исследования структуры образцов и результаты расчета предельной адсорбции бензола из хроматограмм с использованием уравнения Дубинина. Из таблицы 1 очевидно воздействие модификатора на структуру цеолита, а именно, обработка водным раствором $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ведет к некоторому

понижению параметра э.я. и высокочастотному сдвигу структурно чувствительной п.п. при 603 см^{-1} . Если предположить возможность внедрения атомов циркония в кристаллический каркас цеолита, то отмеченные явления являются результатом действия противоположных факторов: дополнительного dealюминирования цеолита в кислом растворе $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (уменьшение параметра э.я.) и увеличения его значения за счет большего кристаллографического радиуса атома циркония по сравнению с кремнием и рост длины связи $\text{Zr-O}(\text{Si}, \text{Al})$.

Таблица 1. Структурные характеристики образцов серии DeAlY

Образец	Параметр элементарной ячейки (э.я.), А	Частота структурно-чувствительных полос поглощения (п.п.), см^{-1}		Оптическая плотность п.п. $D_{\sim 603 \text{ см}^{-1}}$	Предельная адсорбция бензола при $180 \text{ }^\circ\text{C}$, млмоль/г
		603	815		
DeAlY	24,46(9)	603	815	0,31	2,13(8)
DeAlY-0,2Zr	24,38(8)	608	823	0,19	1,26(1)
DeAlY-0,4Zr	24,42(8)	612	823	0,18	1,18(6)
DeAlY-0,8Zr	24,40(9)	610	823	0,20	1,46(6)

Кислотные свойства образцов представлены в таблице 2. Число кислотных центров уменьшалось при введении циркония и коррелировало с уменьшением степени кристалличности и падением адсорбционной емкости. В то же время, для модифицированных цирконием образцов доля сильных центров возрастала.

Таблица 2. Распределение кислотных центров по величинам энергии активации в ходе температурно-программированной десорбции аммиака для серии DeAlY

Образец	Число кислотных центров, мкмоль/г	Число кислотных центров с энергиями активации десорбции аммиака, кДж/моль		Доля центров	
		Слабые+средние $E_d < 130$	Сильные $E_d \geq 130$	Слабые+средние	Сильные
DeAlY	572	301	271	0,53	0,47
DeAlY-0,2Zr	380	186	194	0,49	0,51
DeAlY-0,4Zr	290	147	143	0,51	0,49
DeAlY-0,8Zr	459	212	247	0,46	0,54

С использованием образцов серии DeAlY были приготовлены Pt-содержащие катализаторы, испытанные в конверсии н-гексана при 350 °С. Найдено, что на увеличение степени превращения и рост селективности по продуктам крекинга (углеводороды C_1-C_3) влияет количество сильных кислотных центров.

Таким образом, показано, что модифицирование цеолита азотнокислым цирконием ведет к увеличению доли сильных кислотных центров в катализаторах, что сказывается на превращении углеводородов.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ БЕЗГАЛОГЕННОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В МЕТИЛАЦЕТАТ

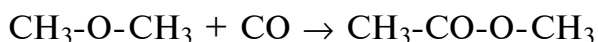
Волкова Г.Г., Плясова Л.М., Буднева А.А., Паукштис Е.А., Тимофеева М.Н.,
Саланов А.Н., Кустова Г.Н., Лихолобов В.А.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: ggvolkova@catalysis.nsk.su

В настоящее время более 60 % уксусной кислоты производится путем карбонилирования метанола в жидкой фазе на гомогенном родиевом катализаторе с метилиодидом в качестве промотора. Разработка гетерогенного катализатора прямого карбонилирования ДМЭ в метилацетат позволит значительно улучшить экологические и экономические показатели процесса за счет исключения метилиодида, проведения реакции в газовой фазе и замены метанола на ДМЭ.



В данной работе показано, что кислые цезиевые соли фосфорвольфрамовой гетерополикислоты $\text{Rh/Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 1,5-2$) являются эффективными катализаторами в данной реакции, их активность на порядок превышает известную в литературе [1-3]. Идентифицированы активные центры катализатора, установлено, что в реакции принимают участие два вида центров:

- сильные брэнстедовские кислотные центры;
- карбонильные комплексы родия: $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_3$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$.

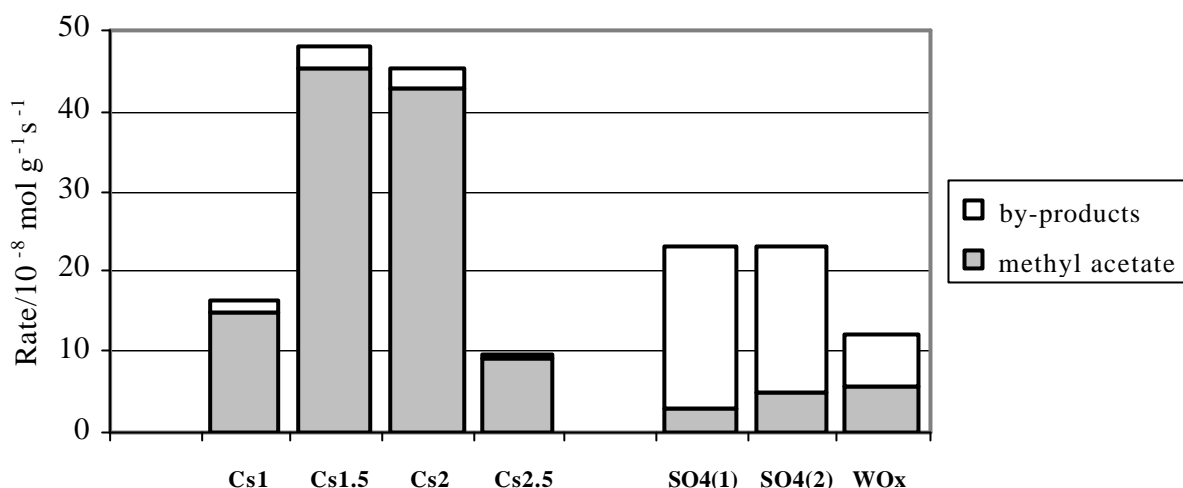


Рис. 1. Активность и селективность катализаторов $\text{Rh}/\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Rh}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, $\text{Rh}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ в реакции карбонилирования диметилового эфира в метилацетат

Предполагается, что активация связи С-О в молекуле диметилового эфира и образование связи металл-алкил происходит с участием сильных брэнстедовских центров, работающих в сочетании с карбонильными комплексами родия, на которых происходит встраивание молекулы СО и образование ацетата.

Методами РФА, ЯМР, ИКС и СЭМ изучены особенности формирования кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой ГПК, показано, что

- в области составов Cs1-Cs2.5 наблюдается образование двух фаз – кислой цезиевой соли и кислоты;
- кислые цезиевые соли имеют состав Cs2.1-Cs2.7, средние соли состава Cs1-Cs1.5 не образуются, размер первичных частиц 80-100 А. Количество цезия, введенного в систему $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, определяет удельную поверхность катализаторов. Для эффективного катализатора безгалогенного карбонилирования ДМЭ удельная поверхность должна быть не менее $60 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$.
- ГПК находится на поверхности Cs фазы, которая является носителем, количество ГПК определяет суперкислотные свойства и уникальные каталитические свойства цезиевых систем. Для эффективного катализатора безгалогенного карбонилирования ДМЭ содержание ГПК в образце должно быть не менее $0.5\text{HPW}/\text{CsPW}$.

Образец	Реальный состав кислой Cs соли	Скорость образования метилацетата, $10^{-8}\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$
1%Rh/Cs _{1.5} H _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	0.8 H ₃ PW ₁₂ I ₄₀ /Cs _{2.2} H _{0.8} PW ₁₂ I ₄₀	0.78
1%Rh/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	0.5 H ₃ PW ₁₂ I ₄₀ /Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ I ₄₀	0.42

Литература

1. G.G. Volkova, L.M. Plyasova, A.N. Salanov, G.N. Kustova, T.M. Yurieva and V.A. Likholobov, Catal. Lett. 80 (2002) 175.
2. G.G. Volkova, L.M. Plyasova, L.N. Shkuratova, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis, M.N. Timofeeva, V.A. Likholobov, Stud. Sur. Sci. Catal. 147 (2004) 403.
3. W.R. Wegman, European Patent 0353 722 (1989).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ CuCo_2O_x КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Лунин В.В., Рыжова Н.Д.¹, Шитова Н.Б.¹,
Цырульников П.Г.¹, Шмаков А.Н.², Низовский А.И.²

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

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: zavjalova@ips.ac.ru

Исследован механизм образования фаз оксидов *in situ* в процессе синтеза горением кобальт-медных оксидных катализаторов. Показано, что в результате достижения синергетических эффектов активность CuCo_2O_x катализаторов на различных носителях в реакции глубокого окисления метана существенно превышает активность простых оксидов кобальта и меди.

Среди сложных оксидных систем шпинели обладают наибольшей активностью вследствие особенностей их электронных свойств и структуры. Благодаря изменению соотношения металл/кислород и электронному разупорядочению в данных соединениях, имеющих общую формулу XY_2O_4 , возможно образование большого количества дефектов, являющихся активными центрами в окислительно-восстановительных процессах. Наиболее активны в процессах глубокого окисления шпинели, содержащие ионы кобальта в октаэдрической координации, при этом присутствие в системе другого катиона переходного металла – Cu(II) облегчает процесс переноса электрона в результате окислительно-восстановительного процесса. В литературе имеется достаточно сведений, подтверждающих образование в медно-кобальтовых системах шпинелей $\text{Me}_x(\text{II})\text{Me}_{3-x}(\text{III})\text{O}_{4+\delta}$, обладающих избыточным кислородом [1, 2].

Ранее нами была разработана новая модификация метода синтеза горением для приготовления нанесенных оксидных катализаторов [3]. Метод основан на явлении самораспространяющегося горения в тонком слое

органических солей металлов или их смесей с неорганическими солями на поверхности носителя и отличается простотой, отсутствием вредных стоков и выбросов в окружающую среду. В качестве предшественников для синтеза бинарных кобальт-медных оксидных систем данным методом использовали смесь ацетата кобальта и нитрата меди. В процессе синтеза *in situ* был исследован механизм образования оксидов с помощью дифрактометрии с временным разрешением. В результате анализа рентгенограмм, записанных в процессе горения смеси $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на поверхности носителя и представленных на Рис. 1, установлено, что в результате реакции образовывалась промежуточная фаза Cu_2O , а продукты синтеза Co_3O_4 и CuO в результате пост-процессов частично взаимодействовали с образованием CuCo_2O_4 .

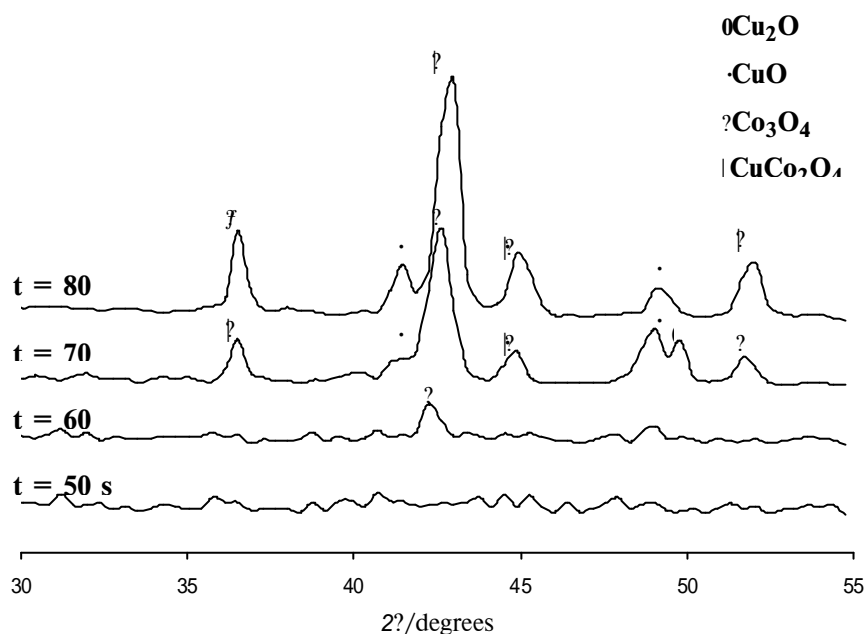


Рис.1 Рентгенограммы, записанные в процессе горения смеси $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на поверхности носителя.

В реакции глубокого окисления метана ($T=500^\circ\text{C}$, $C_{\text{исх.}}=0,5\%$ об., $x=50\%$) на бинарном медно-кобальтовом катализаторе, приготовленном методом синтеза горением, наблюдали неаддитивное увеличение скорости реакции по сравнению со скоростями на простых оксидах кобальта и меди. При соотношении $\text{Co}:\text{Cu} = 2:1$ скорость реакции на данном катализаторе возрастает в 6 раз по сравнению со скоростью окисления метана на Co_3O_4 , что связано, по-видимому, с образованием нестехиометрической по

кислороду шпинели $\text{CuCo}_2\text{O}_{4+\delta}$. Данный синергетический эффект наблюдали на CuCo_2O_x катализаторах, синтезированных на различных носителях: стеклотканном, металлическом носителе и гранулированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Литература

1. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н. // Кинетика и катализ, 1999, Т 40, № 4, с. 636.
2. Марданова Н.М., Ахвердиев Р.Б., Талышинский Р.М., Меджидов А.А., Али-заде Ф.М., Ризаев Р.Г. // Кинетика и катализ, 1996, Т 37, №1, с. 90.
3. Патент РФ № 2234979, 2004.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИЛЛАРИРОВАННЫХ ГЛИН НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Закарина Н.А., Акулова Г.В., Корнаухова Н.А.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat@nursat.kz

Синтезированы столбчатые глины на основе природного монтмориллонита (ММ). Изучены их структурные свойства (удельная поверхность, объём пор и др.). Показано, что в результате пилларирования наблюдается увеличение удельной поверхности и объёма пор. Исследовано влияние режимов температурной обработки и концентрации пилларирующего катиона на фазовый состав и каталитические свойства катализаторов на основе столбчатых глин. Pt-катализаторы, нанесенные на столбчатый ММ, обладают высокой изомеризирующей активностью в реакции изомеризации *n*-гексана. Состав образующихся изомеров зависит от природы вводимого катиона, его концентрации и обменной формы исходной глины. Показано, что Pt-цеолитсодержащие катализаторы на столбчатом ММ проводят реакцию изомеризации при низких температурах с образованием дизамещённых изомеров *n*-гексана-2,2- и 2,3- диметилбутанов, которые имеют самые высокие октановые числа и являются наиболее перспективными добавками к моторному топливу.

Одним из перспективных направлений в катализе является синтез, изучение свойств и практическое применение сорбентов на основе столбчатых или пилларированных глин. В этой связи нами были синтезированы и исследованы столбчатые катализаторы на основе монтмориллонита (ММ) Таганского месторождения.

В основе получения столбчатых структур лежит реакция замещения обменных катионов природных минералов на металлоксидные комплексы, которые внедряются в слоистую структуру глин и фиксируют её. В работе использовали природный ММ в Са- и Na-, H-формах. Перед введением металлоксидных комплексов H-форму ММ переводили в Са-форму по методике [1], а природную Са-форму ММ использовали без обработки. Са-формы ММ способны диспергироваться в водных растворах почти до элементарных слоёв, что способствует более лёгкому обмену исходных катионов на металлоксидные катионы. Количество вводимого металлоксидного комплекса варьировали в широких пределах. Каталитические свойства полученных образцов определяли в реакции

изомеризации н-гексана при температурах от 250 до 350 °С и атмосферном давлении.

Показано, что цеолитсодержащие Pt-катализаторы, нанесённые на столбчатый ММ, обладают высокой изомеризующей активностью. Состав образующихся С₆-изомеров зависит от исходной формы ММ (Н-, Na-, Са-форма) и их структурных свойств.

При переводе ММ в кальциевую форму его удельная поверхность и объём увеличиваются, пористая структура при этом претерпевает значительные изменения. Для исходной глины характерно наличие узких пор с радиусами до 20 А и пор с радиусами в интервале 25-50 А. Переход в Са-форму приводит к формированию трёх видов пор: узкие поры с радиусами до 20 А, средние поры с радиусами от 25 до 45 А и мезопоры с радиусами от 50 до 75 А. Введение Me способствует формированию, в основном, пор с радиусами от 30 до 60 А.

Наилучшие результаты были получены на цеолитсодержащих Pt-катализаторах, нанесённых на столбчатый ММ из мономинеральной Са-формы. При 300 °С конверсия н-гексана составляет 67,4 % при селективности по изогексанам 99,9 %. Для этих катализаторов характерно образование большого количества дизамещённых изогексанов — 2,2-диметилбутана (41,9 %) и 2,3-диметилбутана (24,9 %). Известно, что дизамещённые изогексаны имеют самые высокие октановые числа и являются одними из самых перспективных высокооктановых добавок к моторному топливу. Снижение концентрации пилларирующего катиона в природном ММ приводит к увеличению конверсии н-гексана при 350 °С до 74,6 % при 100 % селективности по изомерам.

Методом РФА было показано, что с увеличением концентрации вводимого комплекса термостабильность ММ снижается: уже при 300 °С наблюдается частичное разрушение его структуры и появляется аморфная фаза.

При переходе от мономинеральной формы Са-ММ к природной Са-форме наблюдается изменение в составе продуктов изомеризации н-гексана. При конверсии 69,9 % и селективности 100 % при 350 °С в катализате, в основном, присутствуют 2-метилпентан (41,2 %) и 3-метилпентан (21,9 %). Содержание дизамещённых изогексанов заметно снижается (6,8 %)

или полностью отсутствует. Это связано, по-видимому, с тем, что природная Са-форма ММ содержит значительные количества β -кварца и более чем в три раза больше оксида железа, чем мономинеральная форма ММ. По данным рентгенофазового анализа мономинеральная форма ММ имеет первый базальный рефлекс 14.66 Å. В природной Са-форме ММ первый базальный рефлекс имеет значительно меньшую интенсивность. Присутствие α -кварца в составе природного Са-ММ препятствует, по-видимому, процессу пилларирования и изменяет кислотные и структурные свойства столбчатого ММ.

Литература

1. Ю.И. Тарасевич, М.В. Сычев, Р.В. Приходько Укр. ЖУРН. 2002. Т 68 № 10 с. 8-90.

ГЕНЕЗИС ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Егорова С.Р., Ламберов А.А., Шатилов В.М.¹, Гильманов Х.Х.¹,
Трифонов С.В.¹, Ильясов И.Р.¹

Казанский государственный университет, Казань

¹ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

E-mail: Segorova@rambler.ru

Методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализов и низкотемпературной адсорбции азота изучен генезис свойств носителя катализатора селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции в условиях промышленной эксплуатации. Показано влияние условий регенерации на трансформацию фазового состава алюмооксидного носителя и его пористую структуру. Установлено, что при регенерации в гидротермальных условиях в носителе формируется крупнокристаллический бемит, укрупняются кристаллиты $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наблюдаемые текстурные трансформации носителя обусловлены как изменениями фазового состава, так и накоплением продуктов уплотнения в его пористой системе.

Промышленные процессы селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции осуществляют преимущественно в присутствии промотированных алюмопалладиевых катализаторов с общим сроком службы около пяти лет. Реакцию гидрирования ацетилена проводят в мягком температурном режиме от ~ 40 до 150 °С при давлении около 2-3 МПа периодическими циклами по три-четыре месяца до момента снижения активности катализатора вследствие его дезактивации углеводородными отложениями – продуктами олигомеризации. Дезактивация является обратимой, поэтому для удаления олигомеров катализатор регенерируют, обрабатывая водяным паром при температуре 250-380 °С в течение ~ 80 часов. Жесткие и длительные режимы регенераций, включающие многократное в течение всего срока эксплуатации пребывание в гидротермальных условиях, не являются благоприятными, как для алюмооксидного носителя, так и для катализатора в целом.

Цель настоящей работы – исследование генезиса фазового состава, кристаллической структуры и параметров пористой структуры носителя

алюмопалладиевого катализатора в процессе реакции в промышленных условиях.

Установлено, что процесс промышленной эксплуатации катализатора селективного гидрирования сопровождается изменениями фазового состава (табл. 1) и трансформацией пористой структуры алюмооксидного носителя (табл. 2).

Таблица 1. Изменение фазового состава катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции

Образец	Содержание % мас					
	Термический анализ		Рентгенофазовый анализ			
	Al ₂ O ₃	Бм*	γ-Al ₂ O ₃		χ-Al ₂ O ₃	Бм*
			Кристаллический	Слабокристаллизованный		
Исходный	100	-	84.4	14.3	1.3	-
В	97.5	2.5	82.5	12.8	1.4	3.1
С	95.7	4.3	83.0	9.8	1.2	5.8

Примечание. * - Бм – бемит;

Согласно данным РФА в катализаторе формируется новая фаза гидроксида алюминия бемитной морфологии. После 17000 часов работы и 540 часов регенерации (обр. В) в катализаторе образуется 3.1 мас % бемита, а после, соответственно 22000 и 620 часов, (обр. С), его концентрация возрастает до 5.8 мас %. Формирование бемита из оксида алюминия происходит путем регидратации поверхности последнего в результате гидротермального модифицирования при регенерации. Регенерация в гидротермальных условиях приводит к укрупнению частиц основной фазы γ-Al₂O₃ и формированию крупнокристаллического бемита, что обуславливает формирование дополнительных крупных мезопор диаметром 153÷159 А и вызывает значительное, в 1.8 раза, увеличение порометрического объема в этой области диаметров.

Промышленный режим термопаровой регенерации катализатора не приводит к полному удалению углеводородных отложений. Продукты

уплотнения заполняют мезопоры в диапазоне диаметров 50÷150 А, в результате чего объем пор в этой области снижается.

Таблица 2. Текстуальные характеристики катализаторов селективного гидрирования

Обра зец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{п}$, см ³ /г	Объем пор в области диаметров пор (А)							
			32÷50		50÷100		100÷150		>150	
			см ³ /г	%	см ³ /г	%	см ³ /г	%	см ³ /г	%
А	160	0.481	0.056	11.6	0.149	31.0	0.189	39.3	0.087	18.1
В	131	0.424	0.026	6.1	0.114	26.9	0.183	43.0	0.102	23.9
С	128	0.448	0.022	4.9	0.107	23.8	0.171	38.1	0.149	33.2

ФОРМИРОВАНИЕ MoVTe ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА

Ищенко Е.В., Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Плясова Л.М., Чесалов Ю.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: lazareva@catalysis.nsk.su

Исследованы условия фазообразования в MoVTe-оксидной системе. Показано, что независимо от исходных соединений теллура и ванадия образуются гексагональная фаза M_2 , $TeMo_5O_{16}$, и слоистые структурно родственные V-Mo соединения. Соотношение этих фаз определяется окислительно-восстановительными условиями термообработки. Каталитические свойства в реакции окислительного аммонолиза пропана определяются природой исходного соединения ванадия и условиями термообработки.

Модифицированные теллуrom и ниобием V-Mo-оксидные катализаторы являются одними из самых эффективных катализаторов селективного превращения пропана [1].

Цель данной работы – выяснение роли теллура в формировании фазового состава V-Mo-оксидных катализаторов и его влияния на каталитические свойства в реакции окислительного аммонолиза пропана.

MoVTe (Mo:V:Te = 1:0.3:0.23) оксидные катализаторы получали смешением водных растворов исходных реагентов с последующим выпариванием раствора или суспензии до сухого состояния. В качестве источника молибдена использовали парамолибдат аммония, источника ванадия – сульфат ванадила, оксалат ванадила или метаванадат аммония, источника теллура – оксид теллура и теллуровую кислоту.

Термообработку катализаторов проводили в интервале температур 300-600 °C в потоке гелия, воздуха или реакционной смеси.

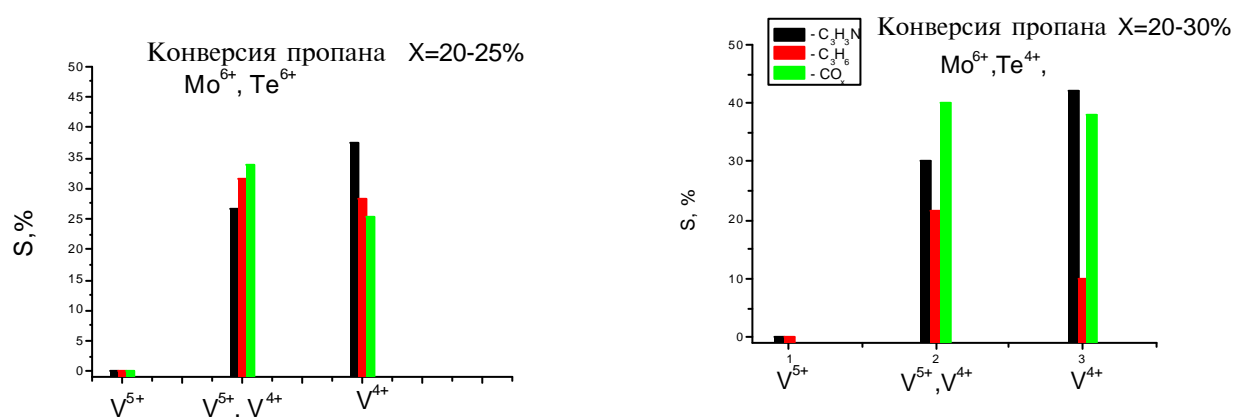
Каталитические свойства исследовали в проточной установке с полным хроматографическим анализом всех продуктов реакции. Каталитическую реакцию проводили при температуре 420 °C в реакционной смеси с молярным соотношением реагентов $C_3H_8/NH_3/воздух = 1/1.2/15$.

Фазовый состав катализаторов исследовали методами рентгенофазового анализа и Фурье ИК-спектроскопии.

Природа исходных соединений и условия термообработки определяют пути формирования фазового состава MoVTe-оксидных катализаторов. Промежуточным соединением при использовании теллуровой кислоты, независимо от природы исходного соединения ванадия, является Te-Mo гетерополисоединение Андерсеновского типа. Термообработка в окислительной среде при 350 °С и выше приводит к образованию оксидов исходных соединений. Прокаливание в инертной атмосфере в токе He при 550 °С формирует фазы $\text{Te}_{0.33}\text{Mo}_{3.33}$ (M2) [2], $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, $\text{MoO}_3(\text{p})$ и слоистые структурно родственные V-Mo соединения типа V_2O_5 ($\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$, $\text{VMo}_3\text{O}_{11}$ и $\text{VMo}_2\text{O}_{8+x}$). Комбинированный режим прокаливания (300 °С в воздухе с последующей прокалкой в токе He при 550 °С) приводит к изменению соотношения фаз $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ и M2 в сторону образования фазы M2.

При использовании оксида теллура образуется ванадий-молибденовое соединение переменного состава со структурой гексагональной MoO_3 , а TeO_2 вплоть до 300 °С сохраняется в виде индивидуального оксида. При термообработке в токе He при 550 °С образуются те же фазы, что и в случае использования теллуровой кислоты.

В процессе активации высушенных образцов в реакционной смеси при 400-450°С происходит преимущественно формирование гексагональной фазы M2 и V-Mo соединений независимо от природы исходных соединений ванадия и молибдена.



На рисунке показаны зависимости селективностей по продуктам аммонолиза пропана по нитрилу акриловой кислоты, пропилену и CO_x в

зависимости от природы исходных соединений ванадия и теллура. Существенным фактором, определяющим селективность и активность MoVTe оксидного катализатора, является состояние ванадия в исходном соединении. Наиболее активны и селективны катализаторы, полученные из оксалата ванадила. Неселективными и неактивными являются катализаторы, полученные из метаванадата аммония.

Литература

1. European patent, № 0 608 838 A2 (1994).
2. J.M. Oliver et al., *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 67-76.

ПОЛИМЕРНЫЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ В ДВУХФАЗНЫХ УСЛОВИЯХ

Колесниченко Н.В., Маркова Н.А.

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

E-mail: nvk@ips.ac.ru

В настоящее время потенциальные возможности гидроформилирования реализуются недостаточно интенсивно, что связано с существующей проблемой отделения катализатора от продуктов реакции при гидроформилировании средне- и высокомолекулярных олефинов. Создание водорастворимых родиевых катализаторов, сочетающих в себе высокую активность, простоту отделения от продуктов реакции, дает возможность длительного использования родиевых комплексов без дополнительной регенерации. Основным принципом создания водорастворимых металлокомплексов является использование в качестве лигандов соединений, в состав которых входят полярные группы. Однако в реакциях с субстратами, плохо растворимыми в воде, активность традиционно используемых катализаторов оказывается невысокой. Проблема повышения каталитической активности в двухфазном катализе частично решается применением межфазных переносчиков.

В данной работе представлены результаты по разработке принципиально новых высокоэффективных каталитических систем на основе комплексов родия и водорастворимых полиэлектролитов для гидроформилирования среднемолекулярных олефинов в двухфазных условиях. Полиэлектролиты хорошо растворимы в воде и их можно использовать для целенаправленного синтеза металлокомплексов, сочетающих в одной молекуле свойства как катализаторов, так и межфазного переносчика.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ КАК ПРОМОТОРОВ В РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА АММИАКА

Ларичев Ю.В., Шляпин Д.А.¹, Шитова Н.Б.¹, Цырульников П.Г.¹,
Мороз Э.М., Бухтияров В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

E-mail : larichev@catalysis.nsk.su

Начиная с 70-х годов, разрабатываются катализаторы низкотемпературного (250–400 °С , 3.0 – 5.0 МПа) синтеза аммиака на основе рутения. Наиболее активны нанесенные рутениевые катализаторы, модифицированные щелочными и щелочноземельными металлами [1]. В ходе ранее проведенных нами исследований было выяснено, что активность катализаторов Ru-Cs⁺/C сильно зависит от последовательности нанесения рутения и промотора [2]. Ru-Rb⁺/C системы, в отличие от Ru-Cs⁺/C лишь незначительно снижают свою высокую активность при смене последовательности нанесения рутения и промотора. В связи с этим, целью настоящей работы являлось выяснение причин указанных выше различий в поведении данных катализаторов в реакции синтеза аммиака.

Проведено изучение промотированных катализаторов на различных стадиях приготовления. Установлено, что при восстановлении образцов в водороде значение энергии связи промотора увеличивается, для Rb3d_{5/2} от 109.9±0.1 эВ до 110.4±0.1 эВ, а в случае Cs3d_{5/2} от 724.6±0.1 эВ до 725.2±0.1 эВ. Эти изменения могут соответствовать переходу пероксидов(гидроксидов) щелочных металлов в их оксиды(субоксиды). Установлено, что взаимодействие промотора с сибунитом сильно зависит от природы промотора. Оксидная фаза рубидия не взаимодействует с сибунитом, в отличие от цезия, и поэтому для рубидиевых систем активность слабо зависит от порядка нанесения активного компонента и промотора. Вероятно, этот эффект связан с разной подвижностью поверхностных соединений

промооторов. В работе обсуждаются причины различного поведения промооторов и их влияния на каталитическую активность.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева.

Литература:

1. Анастасиади С.А., Семенова Т.А., Рабина П.Д., Кузнецов Л.Д. -- Низкотемпературный рутений-содержащий катализатор синтеза аммиака. Обзорная информация. Промышленность по производству минеральных удобрений. Серия: Азотная промышленность. НИИТЭХИМ. Москва. 1988. С.41.
2. Н.Б. Шитова, Н.М. Добрынкин, А.С.Носков, И.П. Просвирин, В.И. Бухтияров, Д.И. Кочубей, П.Г. Цырульников, Д.А. Шляпин., Особенности формирования Ru-M/сибунит катализатора синтеза аммиака – Кинетика и катализ, 2004, т.45, №3, 440.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПУТЕМ ОРГАНИЗАЦИИ АКТИВНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

Магаев О.В., Малышева М.А., Князев А.С., Кошеев С.В.¹, Боронин А.И.¹,
Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Томск

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Особенности нано- и микрогеометрии и, вследствие этого, высокая реакционная способность наночастиц открывает широкие возможности для создания новых высокоэффективных каталитических систем с заданными свойствами. Понимание механизма организации наночастиц позволяет контролировать свойства получаемых каталитических систем, прогнозировать их поведение в условиях воздействия реакционных сред различного состава.

В связи с этим **целью настоящей работы** является исследование состояния, механизма образования и взаимодействия с органическими соединениями наночастиц серебра, формирующихся в структуре каркасных силикатно-фосфатных матриц, для выяснения фундаментальных аспектов в понимании механизма парциального окисления органических соединений, а также создания физико-химических основ дизайна высокоэффективных микрогетерогенных каталитических систем.

Проведенные каталитические исследования показали, что системы, полученные по разработанным оригинальным методикам, отличаются от обычных нанесенных на алюмосиликатные Ag катализаторов более высокой реакционной способностью в процессе получения глиоксаля парциальным окислением этиленгликоля. Содержание активного компонента в пределах 4-5 %мас. в новых золь-гель микрогетерогенных системах позволяет достичь значений селективности по целевому продукту и конверсии этиленгликоля, сравнимых с поликристаллическим Ag катализатором.

Разрабатываемые системы характеризуются высокой стабильностью работы, устойчивостью к воздействию реакционной смеси и высокой температуры без существенного снижения селективности по глиоксалу и конверсии этиленгликоля. Выходы побочных продуктов таких как:

формальдегид, ди- и монооксид углерода не превышают 5, 3÷5, 2 % мол., соответственно.

Изучено влияние условий золь-гель синтеза серебросодержащих каркасных силикатно-фосфатных систем, а также влияние состава матрицы на структуру, физико-химические и каталитические свойства систем. Показано, что каталитические свойства разрабатываемых материалов определяются способом введения серебра в структуру каркасной силикатной матрицы, причем основным критерием получения эффективного катализатора является целенаправленное формирование такой структуры, в которой большая часть серебра оказывается связанной именно с фосфатной структурой.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследован химический состав синтезируемых золь-гель каталитических систем, изучено состояние активного компонента и его динамика под действием температуры и окислительно-восстановительной реакционной среды на всех этапах синтеза и после каталитического процесса.

Использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило детализировать механизм формирования поверхности активного золь-гель катализатора. Показано, что в условиях высокотемпературного каталитического процесса приповерхностные слои исследованных каталитических систем обогащаются и фосфором и серебром, причем последнее восстанавливается до металлического состояния, т.е. наблюдается самоорганизация каталитической системы, протекающая под действием реакционной смеси и высокой температуры процесса синтеза глиоксаля. Сформированные на поверхности катализатора дисперсные частицы серебра при взаимодействии с кислородом газовой фазы формируют центры селективного окисления этиленгликоля. При этом фосфорсодержащий компонент препятствует образованию оксида серебра, а силикатный каркас — коалесценции наночастиц серебра на поверхности катализатора. В отличие от поликристаллического серебра на поверхности разрабатываемых микрогетерогенных систем после взаимодействия с реакционной смесью не наблюдается повышение содержания углеродистых отложений.

Работа выполнена при поддержке Ведомственной научной программы «Развитие потенциала высшей школы» грант № ур.05.01.399 (подпрограмма 1: Фундаментальные исследования), грант № 34091 (подпрограмма 3: Развитие инфраструктуры научно-технической и инновационной деятельности высшей школы и ее кадрового потенциала).

СОПОСТАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ГРАНЕЙ Rh(100) И Pt(410) В ДИССОЦИАЦИИ И ОКИСЛЕНИИ (C₃-C₄)-СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Матвеев А.В., Weststrate C.-J.¹, Bakker J.W.¹, Nieuwenhuys B.E.¹,
Городецкий В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Leiden University, Leiden, The Netherlands*

E-mail: matveev@catalysis.nsk.su

Методом ТПР проведено сопоставление активности граней Rh(100) и Pt(410) в полном (CO₂, H₂O) и парциальном (CO, H₂) окислении пропилена и бутана. Рассмотрен механизм диссоциации и окисления адсорбированных молекул пропилена. Установлены температурные интервалы и соотношение величин $R(p(O_2)/p(C_3H_6))$, в которых металлы проявляют максимальную каталитическую активность.

В настоящее время исследования каталитических процессов окислительной конверсии легких углеводородов C₃-C₄ в синтез-газ являются актуальной задачей. Известно, что платина и родий входят в состав высоко активных, так называемых трехмаршрутных катализаторов (Pt, Rh, Pd), позволяющих очищать выбросы отходящих газов от углеводородов. В данной работе методами ТДС и ТПР на гранях Rh(100) и Pt(410) проведены исследования по диссоциации и окислению адсорбированного слоя молекул пропилена и бутана, позволяющие раскрыть механизм глубокого (CO₂, H₂O) и парциального (CO, H₂) окисления углеводородов C₃-C₄. Можно ожидать, что изучение модельных систем (монокристаллов) позволит продвинуться в понимании механизма действия реальных нанесенных металлических катализаторов.

Пропилен. Согласно данным ТДС на гранях Rh(100) и Pt(410) десорбция и диссоциация адсорбированного при 100 К слоя пропилена происходит при $T \sim 150\div 300$ К. Выделение водорода в ходе диссоциации молекул пропилена ($C_3H_{6адс} \rightarrow C_3H_{5адс} + H_{адс}$) в интервале $T \sim 230\div 290$ К, характерном для десорбции H₂ с чистой поверхности металлов, указывает на образование отдельных покрытий по пропилидину (CCH₂CH_{3адс}) и водороду (H_{адс}).

Дальнейшая дегидрогенизация молекул $C_3H_{5адс} \rightarrow CCH_{адс} + CH_{адс} + H_{адс}$ сопровождается десорбцией водорода в интервале $T \sim 370\div 440$ К с образованием этиновых ($CCH_{адс}$) и метиновых ($CH_{адс}$) частиц. Высокотемпературное выделение H_2 при $T \sim 600$ К характеризует процесс окончательной диссоциации углеводородных молекул типа $CCH_{адс}$, $CH_{адс}$, с образованием устойчивого углеродного покрытия (графита).

Согласно данным ТПР взаимодействие пропилена с предварительно адсорбированным слоем кислорода на грани Pt(410) включает ряд последовательных стадий. В начальной стадии при $T < 300$ К взаимодействие атомов $O_{адс}$ с диссоциативной формой пропилена ($C_3H_{6адс} \rightarrow C_3H_{5адс} + H_{адс}$) сопровождается выделением пика воды при 285 К, образующейся в ходе реакции: $2H_{адс} + O_{адс} \rightarrow H_2O$. В интервале $T \sim 300\div 700$ К появление высокотемпературных пиков H_2O (370 К), CO (500 К), CO_2 (335, 450 К) и H_2 (380, 500, 670 К), по-видимому, обусловлено одновременным протеканием нескольких параллельных реакций: (i) $O_{адс} + CO_{адс} \rightarrow CO_2$ – окисление $CO_{адс}$, (ii) $CCH_2CH_{3адс} + O_{адс} \rightarrow H_2O + CCH_{адс}$ – окисление CH_x -групп; (iii) $CH_2CH_{3адс} \rightarrow CCH_{адс} + H_2$, диссоциация CH_x -групп; (iv) $CH_{адс} + O_{адс} \rightarrow [CHO]_{адс} \rightarrow CO + H_2$ – конверсия; (v) $CCH_{адс}$, $CH_{адс} \rightarrow H_2 + C_{адс}$, $C_{адс}$ – графитизация.

Механизм взаимодействия пропилена с $O_{адс}$ на Rh(100) близок к последовательности стадий, наблюдаемой на грани Pt(410). Экспериментальные результаты показывают более высокую каталитическую активность Pt(410) по сравнению с Rh(100), поскольку образование CO_2 на Rh происходит при $T > 420$ К, тогда как на Pt – при $T \sim 300$ К.

В условиях реакционной среды ($P_{общ} \sim 10^{-7}$ тор, $R(p(O_2)/p(C_3H_6)) = 30$) на Pt(410) данные ТПР свидетельствуют о полном окислении пропилена (CO_2 и H_2O) при $T \sim 400\div 600$ К. Однако при высоких температурах ($T \sim 700\div 1000$ К) окисление пропилена идет селективно с образованием синтез-газа ($H_2 + CO$). На Rh(100) также были выявлены условия (T , R) протекания реакций полного и парциального окисления пропилена. Показано, что накопление углерода или кислорода на поверхности металла играет ключевую роль в установлении маршрута реакции (селективности).

Бутан. В отличие от окисления пропилена, механизм окислительного дегидрирования бутана, по-видимому, лимитируется активацией С-Н связи. При 100 К на Rh(100) и Pt(410) бутан адсорбируется в молекулярной форме. Десорбционный спектр на Pt(410) близок к десорбции бутана с грани Pt(111). Однако, в отличие от грани Pt(111), на Pt(410) наблюдается десорбция водорода, что свидетельствует о диссоциации $C_4H_{10_{адс}}$ при $T > 250$ К. В условиях реакционной среды ($P_{общ} \sim 10^{-7}$ тор, $R(p(O_2)/p(C_4H_{10}))$) данные ТПР на Pt(410) свидетельствуют о каталитическом окислении бутана при $T > 300$ К. В зависимости от условий протекания реакции (Т, R) обнаружены области с различной селективностью по CO_2 , H_2O , CO и H_2 . Родий активен только при значении $R(O_2/C_4H_{10}) < 1/30$ и $T > 700$ К.

Работа поддержана грантами № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.

МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНУЛ ЦЕОЛИТОВ ТИПА А БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО

Махаматханов Р.А., Павлов М.Л., Патрикеев В.А.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: rest@mail.ru

Изучены следующие варианты регулирования характеристик вторичной пористой структуры гранулированного цеолитсодержащего адсорбента Na – БС, производство которого освоено на заводе катализаторов:

- изменение содержания каолина КЭ-3 и порошкообразного NaA на стадии формовки гранул;
- введение при формовке гранул добавок, выгорающих при прокалке (крахмал, карбаметилцеллюлоза, поливиниловый спирт);
- изменение режима кристаллизации.

Установлено, что при синтезе цеолитсодержащих адсорбентов NaA – БС параметры вторичной пористой структуры (объем и распределение пор по радиусу, удельная поверхность) определяются, в основном, содержанием цеолитобразующего компонента (метакаолина).

Показано, что для формирования цеолитсодержащих адсорбентов NaA – БС и КА-БС, применяемых для осушки газов с динамической емкостью по парам воды не менее 170,0 и 150,0 мг/см³, соответственно, содержание каолина КЭ-3 в смеси для формовки гранул может достигать 70,0 % мас. Для синтеза цеолитсодержащих адсорбентов NaA – БС с развитой вторичной пористой структурой, которая необходима для очистки газов от сернистых соединений, содержание каолина не должно превышать 30,0 % мас.

Обнаружено, что для увеличения вторичной пористой структуры цеолитсодержащего адсорбента NaA-БС из изученных выгорающих добавок наиболее эффективен поливиниловый спирт в количестве до 5,0 % от массы формуемой смеси. Увеличение пористости происходит, в первую очередь, за счет формирования макропор.

Показано, что добавка поливинилового спирта в количестве до 7 % мас. при формовке гранул из чистого каолина позволяет сформировать весьма развитую вторичную пористую структуру, которая способствует превращению при кристаллизации в щелочном растворе до 82 % метаксаолина в цеолит NaA.

Показано, что в алюминатных растворах кристаллизация метаксаолина, содержащегося в гранулах, сформованных из порошкообразного цеолита NaA и каолина, протекает с большими скоростями, чем в щелочных растворах. Различия в скоростях особенно проявляются при содержании в гранулах до кристаллизации цеолита NaA ~ 30 % мас. и менее.

Обнаружено, что при кристаллизации в щелочных растворах гранул, содержащих метаксаолина не менее 70,0 % мас., формируется более развитая вторичная пористая структура, чем при их кристаллизации в алюминатных растворах.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Омаров Д.Т., Жармагамбетова А.К., Алтынбекова К.А.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: odt76@aport2000.ru

Полимермодифицированные хромсодержащие катализаторы, полученные путем закрепления активной фазы на неорганическом носителе, показали высокую селективность при окислении циклогексана пероксидом водорода в ацетонитриле при 40 °С. Выход циклогексанона достигает 92 %. Модифицирование кислородсодержащим полимером увеличивает селективность, повышает стабильность катализатора, способствует формированию более мелких частиц активной фазы.

Разработка катализаторов для селективного окисления углеводородов в мягких условиях остается одной из важных задач. В последнее время в качестве катализаторов начали применять соединения хрома.

В данной работе исследованы катализаторы на основе полимерметаллических комплексов хрома, закрепленных на неорганическом оксиде в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в ацетонитрильном растворе при температуре 40 °С.

Были приготовлены моно- и биметаллические хромовые, железные и железо-хромовые комплексы с полимером и без полимера, нанесенные на оксид. Синтез катализаторов проводился путем модифицирования носителя кислородсодержащим полимером с последующим закреплением активной фазы.

Эксперименты проводили при интенсивном перемешивании при 40 °С в стеклянном реакторе, объем реакционного раствора 2,4 мл. Продукты анализировали с помощью газожидкостной хроматографии. Результаты исследования катализаторов представлены в таблице.

Окисление циклогексана идет с образованием циклогексанона и циклогексанона, с преимущественным образованием кетона. Железосодержащие катализаторы оказались неактивными в данном процессе. На железо-хромовых катализаторах наблюдается окисление

циклогексана до соответствующих кетона и спирта. Соотношение циклогексанон:циклогексанол составляет 2:1. На монометаллическом хромовом катализаторе селективность по кетону составила 88.5 %.

Таблица. Окисление циклогексана пероксидом водорода на нанесенных катализаторах в присутствии ацетонитрила при 40 °С и атмосферном давлении.

Катализаторы	Конверсия циклогексана, %	Соотношение ОН:ОЛ	Селективность, %	
			-ОН	-ОЛ
Без полимера				
Fe	0	-	-	-
Fe-Cr	22.8	2:1	67.5	32.5
Cr	19.1	7.5: 1	88.5	11.5
С полимером				
Fe	0	-	-	-
Fe-Cr	21.8	3:1	76.1	23.9
Cr	28.0	11.5:1	92.1	7.9

Модифицирование хромсодержащих систем кислородсодержащим полимером приводит к повышению их активности и селективности. Оптимальным является катализатор хром-полимер/носитель, конверсия циклогексана на котором достигает 28 % при 92 %-ной селективности по циклогексанону.

В процессе исследования было найдено, что на катализаторе без полимера после окисления трех последовательных порций циклогексана происходит разрушение катализатора (ТОН=800). Катализаторы с полимером остаются стабильными после окисления пяти последовательных порций циклогексана (ТОН=1400). По данным электронной микроскопии в полимермодифицированных образцах наблюдается формирование более мелких частиц хрома, чем в образцах без полимера.

Таким образом, разработаны полимермодифицированные хромсодержащие нанесенные на носитель катализаторы, обеспечивающие высокую селективность в процессе окисления циклогексана до циклогексанона в мягких условиях.

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТОК В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ
АРГОНА, КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНОЛА**

Пылинина А.И., Михаленко И.И., Шешко Т.Ф., Ягодковская Т.В.¹,
Иванов-Шиц А.К.²

Российский университет дружбы народов, Москва

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

²*Институт кристаллографии РАН, Москва*

E-mail: pylinina@list.ru

Воздействие плазмы низкого давления на состояние поверхности связано с гетерогенными процессами и позволяет получать материалы с особыми свойствами [1, 2]. Этот факт определяет области технологических применений плазмы.

В данной работе изучается влияние различных плазмохимических обработок на каталитическую активность двойного фосфата семейства LISICON, относящегося к твердым электролитам со сверхионной проводимостью по ионам лития.

Целью настоящей работы было изучение каталитических свойств $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ на примере превращений бутанола-2 и влияния на его активность плазмохимических обработок (ПХО) в кислороде, водороде и аргоне.

Образец состава $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ был получен методом твердофазного синтеза. Плазмохимическая обработка проводилась в зоне горения тлеющего разряда в кислороде, водороде и аргоне в вакуумной проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц при температурах ниже 200 °С. Каталитические опыты проводили на установке проточного типа с хроматографическим анализом продуктов в интервале температур 100 – 400 °С.

На исходном образце $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ протекают две реакции: дегидратация с образованием бутена и дегидрирование с образованием метилэтилкетона /МЭК/, а после ПХО в O_2 и H_2 – только реакция дегидратации.

Установлено, что после всех плазмохимических обработок конверсия спирта увеличивается. Изменение активности и селективности зависит от типа плазмы (табл.): наибольшая начальная активность поверхности наблюдалась после обработки в плазме водорода и сохранялась в последующих опытах. Обработка в плазме аргона, напротив, привела к снижению первоначальной активности, которая увеличивалась под действием реакционной среды. Таким образом, наблюдался эффект активации катализатора, стимулированный плазмохимической обработкой в Ar.

Таблица. Выход продуктов дегидратации и дегидрирования бутанола-2 и селективность на образце $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ для различных состояний поверхности.

Т, °С	Состояния образца $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$				
	Исходный (1)	ПХО в O_2 (2)	ПХО в H_2 (3)	ПХО в Ar (4)	ПХО в Ar+кат
Селективность реакции дегидратации, %					
310	59	100	100	50	70
370	64			66	87
Выход МЭК, %					
310	12			5	9
370	20			15	11
Выход бутена, W %					
310	17	19	38	5	45
370	35	61	87	29	72
Энергия активации реакции дегидратации					
E_a , кДж/моль	135	168	100	91	77

Рост активности образца после ПХО может быть связан с увеличением удельной поверхности, которая составляет по данным адсорбции N_2 (метод БЭТ) 12, 19, 15 $\text{m}^2/\text{г}$ для состояний 1, 3 и 4 соответственно.

Для идентификации кислотных центров поверхности изучали адсорбцию пиридина спектрофотометрическим методом. Установлено, что после обработки катализатора в тлеющем разряде аргона на поверхности образуется наибольшее количество кислотных центров.

Наряду с увеличением общей поверхности и содержания кислотных центров катализатора после ПХО обнаружено изменение природы центров, о чем свидетельствует энергия активации реакции дегидратации, которая снижается после ПХО в H_2 и Ar.

Таким образом, плазмохимическая обработка является эффективным способом повышения активности и изменения селективности катализатора семейства LISICON. Характер активирующего действия зависит от выбора плазмообразующего газа.

Литература

1. Лapidус А.Л., Соломоник И.Г., Крылова А.Ю., Крашенинников Е.Г.// Тез. докл. 4-ой Российской конференции “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”. Стерлитамак. 2000.-С.35.
2. Дадашева Е.А., Ягодковская Т.В., Бейлин Л.А. Модифицирование катализатора $Fe_2O_3/ЦВМ$ синтеза Фишера – Тропша в тлеющем разряде кислорода и аргона.// Кинетика и катализ. 1991.-Т.32.-№6.-С.1507.

ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ «БЕЗЛИГАНДНЫХ» ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ХЕКА С БРОМ- И ХЛОРАРИЛАМИ

Шмидт А.Ф., Смирнов В.В.

Иркутский государственный университет, Иркутск

E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Основной причиной невысокой активности традиционных каталитических систем в реакции Хека с арилбромидами и арилхлоридами (I) является их низкая реакционная способность в стадии окислительного присоединения к комплексам Pd(0). Это приводит к выводу катализатора из основного каталитического цикла в результате развития конкурирующего с ним процесса агрегации Pd(0) (Схема). Учитывая то, что агрегация имеет более высокий частный порядок по Pd(0), чем стадия окислительного присоединения, можно ожидать, что уменьшение концентрации катализатора будет способствовать, по меньшей мере, росту частоты оборотов каталитического цикла, что и наблюдалось ранее для реакции Хека с арилиодидами.

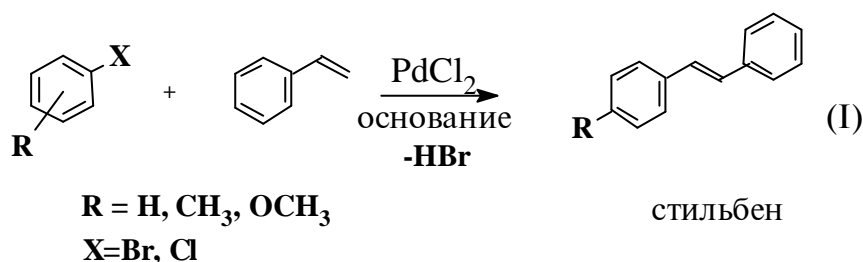
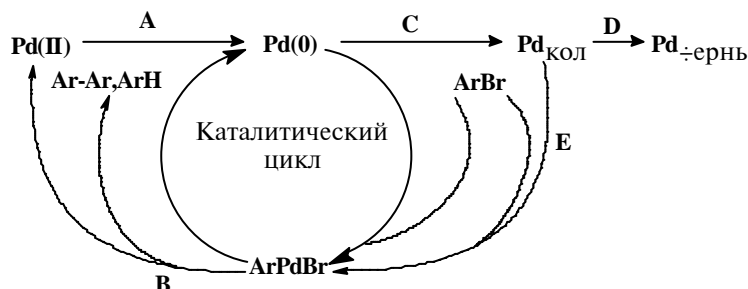


Схема основных превращений катализатора вне каталитического цикла



Однако, для реакции (I) в присутствии нескольких каталитических систем на основе доступного PdCl₂, наблюдался не только рост частоты

оборотов катализатора, но и увеличение абсолютного значения скорости реакции [1]. Экспериментальные данные, представленные в другой работе [2], позволяют заключить, что каталитическая система на основе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ также обладает аналогичным эффектом.

С другой стороны, нами обнаружено, что увеличение концентрации арилбромидов ведет к росту каталитической активности, благодаря уменьшению скорости агрегации и повышению эффективности повторного растворения агрегированного палладия с образованием каталитически активных комплексов в растворе [3]. При этом, применение избытка арилирующего агента не приводило к росту скоростей побочных реакций восстановления ArBr и выходы ArH и Ar-Ar не превышали обычного для реакции Хека с арилиодидами значения (5-7 %).

Можно предположить, что одновременное снижение концентрации палладия и увеличение концентрации арилирующего реагента приведет к дальнейшему росту каталитической активности. Это было подтверждено экспериментально. Использование каталитической системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + \text{HCOONa} + \text{NaOAc}$, содержащей всего 0,0016 мол. % палладия (в расчете на стирол), в реакции арилирования стирола при шестикратном избытке ArBr позволяло достигать $\text{TON}=12500$ всего за 1 час при 140 °С. Применение аналогичного подхода дало эффект и в реакции с еще менее реакционноспособным хлорбензолом. В присутствии каталитической системы $\text{PdCl}_2 + \text{HCOONa} + \text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащей 0,1 мол. % палладия и 4-х кратный избыток PhCl при 140 °С за 17 часов был достигнут $\text{TON}=750$. Таким образом, впервые проведено количественное превращение арилбромидов и арилхлоридов в реакции Хека в присутствии каталитической системы, не содержащей добавок лигандов.

Литература

1. A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, Russian-American Seminar "Advances in the Understanding and Application of Catalysts" Novosibirsk, 28-30 May, 2003, 114.
2. A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.*, 2003, 5, 3285.
3. A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 203, 75.

ГИДРОКРЕКИНГ МАЗУТА С СУСПЕНДИРОВАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Абад-заде Х.И., Кулиева Г.С.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az*

Основной задачей нефтеперерабатывающей промышленности на современном этапе является повышение глубины переработки нефти с вовлечением в переработку тяжелых нефтяных остатков первичной переработки с целью увеличения выработки моторных топлив.

Гидрокрекинг – один из наиболее эффективных процессов деструктивной переработки тяжелого остаточного сырья для увеличения производства высококачественных моторных топлив. Сегодня в мире насчитывается более 40 технологий гидроконверсии нефтяных остатков, работающих под давлением 20 – 30 МПа. Однако, его широкое внедрение сдерживается большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами на создание высокого давления.

Целью настоящей работы является рассмотрение процесса гидрокрекинга мазута на суспендированном катализаторе для выработки дополнительного количества светлых нефтепродуктов и углубления переработки нефти.

Диспергированная каталитическая система имеет ряд преимуществ перед нанесенными катализаторами, например, устранение возможности образования участков перегрева и нарушения теплового режима, более высокая эффективность использования катализатора, возможность переработки сырья очень низкого качества, обеспечение подвода активированного водорода практически к каждому осколку молекул остаточных фракций, ускорение протекания процессов гидрогенизации и использование активного металла полностью благодаря отсутствию диффузионных ограничений по реагентам.

Нами разработан процесс гидрогенизационной переработки мазута с использованием диспергированной в сырье микрокаталитической добавки (размер добавки 50 – 100 мк). В качестве микрокаталитической добавки использовали отходы масло-жиркомбината (Ni на кизельгуре), природный цеолит – клиноптилолит в количестве 2,5 % на мазут. Опыты проводили как во вращающемся автоклаве (емкостью 1 л), так и на проточной установке с объемом реактора 250 мл, при температуре 410 – 450 °С, давлении 6 – 9 МПа.

Полученный гидрогенизат после фильтратции от каталитической добавки и отложившихся на ней коксообразных продуктов, а также металлов Ni и V, Fe, Cu подвергался разгонке с выделением бензиновой (н.к. -200 °С), дизельной (200-360 °С) фракций и остатка (>360 °С).

Анализ полученных результатов показал, что при гидрокрекинге мазута на испытанных каталитических добавках выход светлых продуктов значителен и составляет 70 – 85 % об., а с рециклом остатка 95 % об.

Бензиновая фракция, полученная при гидрокрекинге мазута с каталитической добавкой Ni на кизельгуре, характеризуется хорошей цветностью, высоким содержанием ароматических и низким содержанием непредельных углеводородов, октановым числом 77 – 78 пунктов по моторному методу в чистом виде и может применяться как компонент к высокооктановым бензинам.

А бензиновые фракции, полученные при гидрокрекинге мазута с каталитической добавкой клиноптилолит, характеризуются повышенным содержанием фактических смол 20 – 25 мг/100 мл сырья и для применения их в качестве товарного бензина рекомендуется дополнительная очистка от предшественников образования смол.

Дизельные фракции характеризуются низким содержанием ароматических углеводородов, что определяет их цетановое число, соответствующее 47 – 48 пунктам, и могут быть рекомендованы как компонент дизельного топлива после гидроочистки. (В зависимости от каталитической добавки йодное число составляет 1 – 20 J₂/100 г, а содержание смол 5 – 60 мг/100 мл).

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ЯВЛЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Асадов М.М., Алиева С.А.

*Институт химических проблем Национальной Академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан
E-mail: itpcht@itpcht.ab.az*

Обнаружено, что в модельной системе скважина – природный газ обработка спиртами потока увлажненного природного газа, движущегося по газопроводу при низких температурах и относительно высоких перепадах давления, приводит к неравновесному состоянию обработанного газа. При определенных термодинамических условиях скорость образования гидратов газов в системе, включающий газ, существенно снижается. Установлено, что нарушение равновесия в системе сопровождается сопряженным образованием и распадом гидратов газов при низких температурах. Обнаружено, что указанный неравновесный сопряженный процесс проявляется в виде колебаний, в частности, в периодических изменениях потенциала мембранного электрода при электрохимическом изучении потока обработанного газа. Определены параметры обнаруженного автоколебательного явления.

Обнаружено, что в модельной системе скважина – природный газ при заданных термодинамических условиях (низкие температуры T и относительно высокие перепады давления ΔP) в процессе обработки потока увлажненного природного газа ингибиторами, в частности, метанолом, проявляется автоколебательное явление.

Установлено, что обработка системы метанолом приводит к неравновесному сопряженному процессу образования и распада гидратов газа при заданных ΔP и низких температурах.

При электрохимическом изучении системы, включающей обработанный поток газа, обнаружены колебания потенциала мембранного электрода. Эти колебания потенциала связаны с неравновесным сопряженным процессом образования и распада гидратов газа при заданных ΔP и низких температурах.

Обнаруженные периодические колебания потенциала мембранного электрода были долговременными (десятки часов).

Построены зависимости величины потенциала (E , мВ) от длительности (τ , мин) течения потоков природного газа, обработанных ингибитором, по газопроводу в интервале температур 262 – 293 К и перепаде давления от 0,15

до 0,5 МПа. Формы зависимостей E от времени неравновесности (τ) определялись условиями процесса образования и распада гидратов (рисунок).

Определены основные параметры колебания потенциала при низких температурах. При 262 К эти параметры составляли: амплитуда $a = 6,4$ мВ, период $t = 10$ мин, частота $\nu = 1,67 \cdot 10^{-3}$ Гц и циклическая частота колебаний $\omega_0 = 1,05 \cdot 10^{-2}$ Гц.

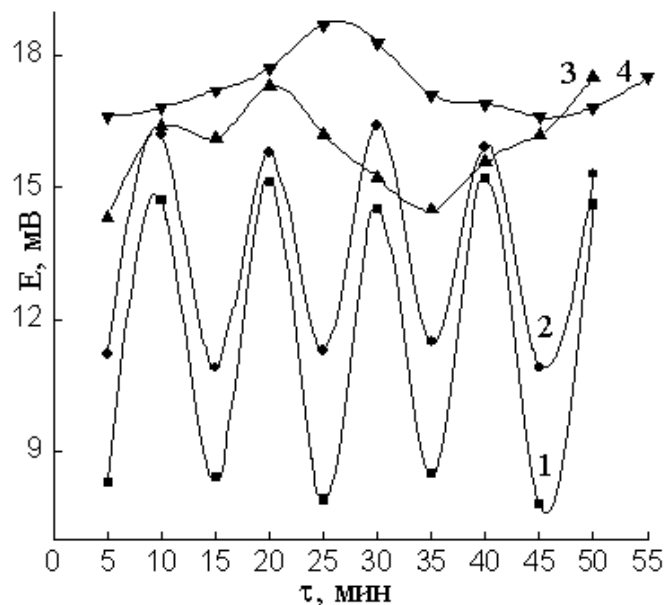
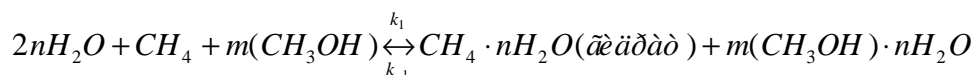


Рисунок. Зависимость изменения мембранного электродного потенциала от характерного времени неравновесности сопряженного процесса обработки метанолом природного газа при $\Delta P = 0,5$ МПа. 1 – 262; 2 – 270; 3 – 288; 4 – 293 К.

Установлено, что изменение температуры и концентраций компонентов бинарной системы обработанный природный газ – вода приводит к существенному нарушению равновесного состояния в системе. Это сопровождается сопряженным процессом образования и распада гидратов газов. Рассмотрена кинетическая модель образования и распада гидратов газа на примере метана в присутствии метанола с учетом следующей схемы процесса



Константа равновесия K сопряженного процесса, очевидно, будет представлять собой отношение констант скорости прямой k_1 и обратной k_{-1} реакций.

За счет обработки потока газа происходит концентрационное изменение компонентов в системе. Это, в свою очередь, приводит к периодическим нарушениям равновесного состояния в системе. При этом константы скорости процессов гидратации и диссоциации гидратов газов отличаются друг от друга $k_1 \neq k_{-1}$. Таким образом, образование неравновесного состояния сопровождается периодическим сопряженным процессом образования и распада гидратов газов при движении потока газа.

О ПРОЦЕССАХ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Асадов М.М., Алиева С.А.

*Институт химических проблем Национальной Академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан
E-mail: itpcht@itpcht.ab.az*

Разработаны технологические условия обработки увлажненного природного газа в системе природный газ – вода с целью очистки газа от влаги в процессе течения газа по газопроводу.

Найдены оптимальные химико–технологические параметры, позволяющие предотвращать эффект образования газовых гидратов в системе.

Исследованы особенности влияния различных факторов на технологические параметры процесса образования гидратов газов в модельной лабораторной системе скважина – поток увлажненного природного газа.

В указанной системе, включающей увлажненный газ, путем применения внешнего магнитного поля, а также различных ингибиторов (сульфонол, метанол, поливиниловый спирт, полимерный спирт) определены условия предотвращения образования гидратов газов при заданных термодинамических условиях (рис. 1 и 2).

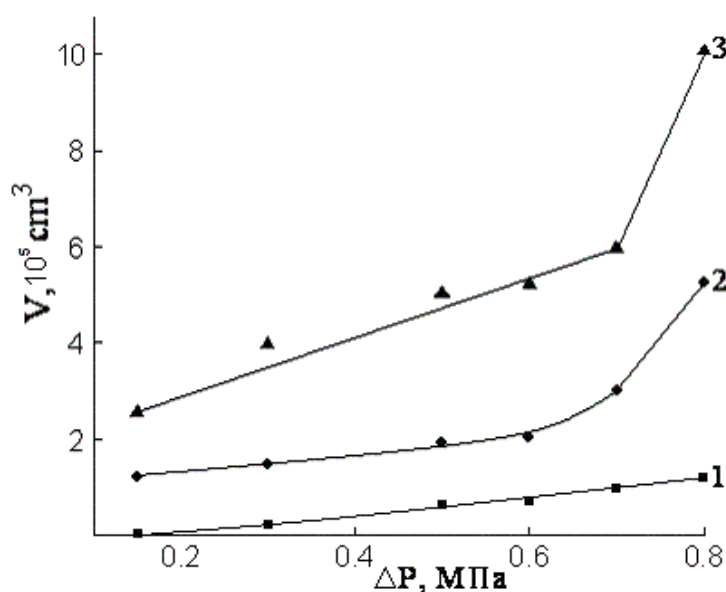


Рис. 1. Зависимость объема газа, проходящего по газопроводу до образования гидратов, от градиента давления в системе при $T = 260 \text{ К}$. 1 – без обработки; 2 – при обработке газа постоянным магнитным полем ($4.38 \cdot 10^4 \text{ А/м}$); 3 – при обработке газа 0.05 % – ным водным раствором сульфонола.

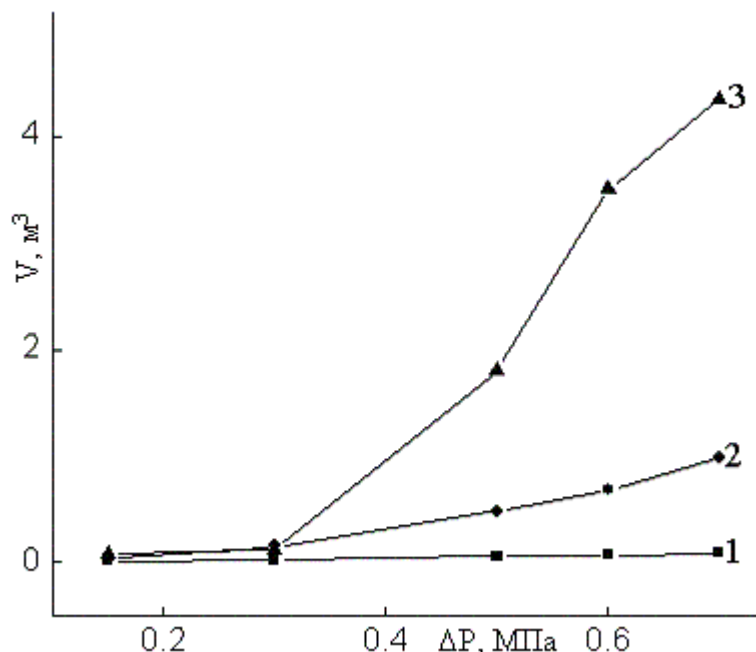


Рис. 2. Зависимость объема газа, проходящего по газопроводу до образования гидратов, от градиента давления в системе при 260 К. 1 — без обработки; 2 — при обработке потока природного газа метанолом; 3 — при обработке газа метанолом в присутствии гранул бентонита.

Из рис. 1 и 2 следует, что применение магнитного поля, а также указанных ингибиторов в отдельности, позволяет заметно повышать эффективность предотвращения образования гидратов газов при движении потока природного газа по газопроводу по сравнению со случаем без обработки газа.

Установлено, что обработка потока природного газа различными спиртами нарушает соотношение между концентрациями компонентов природного газа. При этом получается неравновесное состояние в системе, что существенно снижает вероятность образования гидратов газов.

Обнаружено, что обработка потока увлажненного природного газа спиртами, адсорбированными до насыщения на гранулах бентонита, позволяет существенно повышать эффективность предотвращения образования гидратов газов, и снижает потери ингибитора в процессе обработки газа за счет уменьшения уноса ингибитора газом.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $Y_xCe_{1-x}Zr_yO_2$ ДЛЯ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

Березина Л.А., Любушкин Р.А., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.

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

E-mail: l_berezina@mail.ru

Проведено сравнительное исследование активности нанесённых $Cu, Co/Y_{(x)}Ce_{(y)}Zr_{(1-x-y)}O_{(2)}$ каталитических систем в реакции низкотемпературного селективного окисления СО в избытке водорода. Показано, что данные каталитические системы обеспечивают высокие значения конверсии СО и селективности по O_2 в интервале температур до $150^\circ C$. Полученные экспериментальные данные показали, что на этих катализаторах можно достичь степень очистки водорода от СО.

В настоящее время во всем мире проводятся исследовательские работы в области создания новых видов моторных топлив, отвечающих требованиям экологичности и высокой эффективности. Целью этих работ является разработка национальных концепций производства и использования альтернативных моторных топлив и создание соответствующих двигателей, отвечающих самым жестким мировым стандартам.

В качестве перспективного источника энергии для замены двигателей внутреннего сгорания в автомобилях рассматриваются полимерные мембранные топливные элементы (PEMFC). Топливные элементы относятся к химическим источникам тока. Они осуществляют прямое превращение энергии топлива в электричество. Однако использование топливных элементов связано с рядом сложностей, главная из которых — хранение водорода на борту автомобиля. Поэтому предлагается получать водород из метанола, при этом образуется СО, который является не только нежелательным компонентом в выхлопных газах, но и ядом для анода топливного элемента. Поэтому, перед подачей смеси в PEMFC необходимо проведение дополнительной реакции селективного каталитического окисления СО в избытке водорода.

Результаты исследования $Co, Cu/Y-Ce-Zr$ оксидных катализаторов в реакции селективного окисления СО в избытке H_2 представлены на рис. 1.

Тестирование катализаторов в реакции селективного окисления СО проводилось на установке проточного типа в интервале температур 20-240 °С, давлений 0.1-0.5 МПа при объемных скоростях $w = (3.6-25.0) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ на модельной газовой смеси состава (% об.): СО-1.0, O₂-1.4, Н₂-5, N₂ до 100.

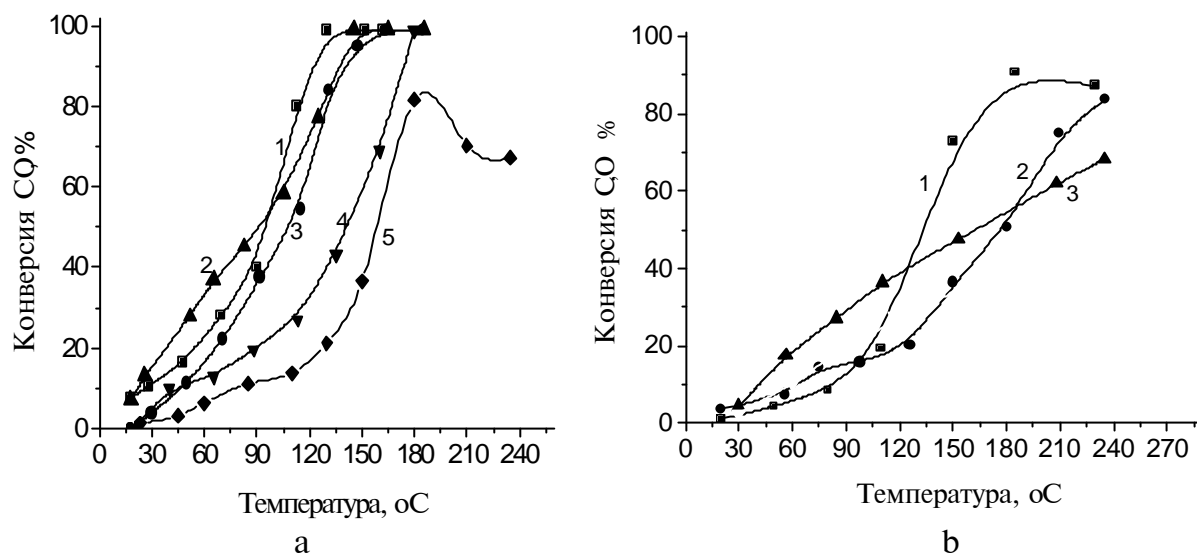


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии СО в реакции селективного окисления СО на (а) Cu-содержащих (1 – 1%Cu/CeO₂; 2 – 1% Cu/Y_{0.06}Ce_{0.44}Zr_{0.5}O₂; 3 – 1% Cu/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂; 4 – 1% Cu/Y_{0.1}Ce_{0.1}Zr_{0.8}O₂; 5 – 1% Cu/ZrO₂) и (б) Co-содержащих (1 – 1% Co/CeO₂; 2 – 1% Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂; 3 – 1% Co/ZrO₂) каталитических системах

В табл. 1 представлены значения температур 50 %-ой конверсии СО и селективности по кислороду при этой температуре, полученные на исследованных системах.

Таблица 1. Температура 50 %-ой конверсии СО и селективность по кислороду в реакции окисления СО в водородсодержащем газе

Образец	T ₅₀ %, °С	S, %
1% Cu/CeO ₂	95	94.6
1% Cu/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -?	108	96.4
1% Cu/Y _{0.06} Ce _{0.44} Zr _{0.5} O ₂ -?	90	98.5
1%Cu/Y _{0.1} Ce _{0.1} Zr _{0.8} O ₂ -?	141	71.1
1%Cu/ZrO ₂	165	37.8
1%Co/CeO ₂	132	24.6
1%Co/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ -?	162	41.8
1%Co/ ZrO ₂	176	32.1

ПРЕВРАЩЕНИЯ СТИРОЛА И α -МЕТИЛСТИРОЛА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА Y

Григорьева Н.Г., Галяутдинова Р.Р., Кутепов Б.И., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Исследована димеризация стирола и α -метилстирола в присутствии цеолита типа Y в растворителях и без них. Изучено влияние условий предварительной термообработки катализатора, условий реакции, типа растворителя на выход и состав продуктов реакции.

Показано, что из α -метилстирола с высокой селективностью (до 90 %) образуются линейные димеры - 4-метил-2,4-дифенилпентен-1 и 4-метил-2,4-дифенилпентен-2. Димеризация стирола возможна только в растворителях, преимущественно образуются циклические димеры - цис-, транс-1-метил-3-фенилинданы.

Ранее нами показана возможность синтеза димеров α -метилстирола, имеющих практическое значение (пластификаторы, регуляторы роста полимеров, основа смазочных материалов), в присутствии цеолитов различного структурного типа: X, Y, морденит. [1, 2]

В работе приводятся результаты дальнейшего исследования димеризации α -метилстирола и стирола на цеолите типа Y (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$, степень ионного обмена 40 %). Изучено влияние условий предварительной термообработки катализатора, условий реакции, типа растворителя на выход и состав продуктов.

Установлено, что димеризация α -метилстирола на цеолите Y протекает при 20-100 °C как в среде растворителя, так и без него. В присутствии 1-10 мас. % цеолита при 20-80 °C основные продукты реакции (до 90 %) - линейные димеры 4-метил-2,4-дифенилпентен-1, 4-метил-2,4-дифенилпентен-2, с повышением температуры и концентрации катализатора возрастает выход циклического димера 1,1,3-триметил-3-фенилндана. Образуется также 10-15 мас. % тримеров, более высокомолекулярных соединений не наблюдалось. Термообработка катализатора в среде воздуха и водяного пара при 650-750 °C приводит к уменьшению конверсии мономера и повышению селективности образования линейных димеров.

В аналогичных условиях стирол в отсутствие растворителя образует исключительно олигомеры. Максимальные конверсия (до 100 %) и выход димеров (до 80 мас. %) получены при 110 °С в толуоле. В отличие от димеризации α -метилстирола, продукты реакции состоят из смеси линейного димера - транс-1,3-дифенилбутена-1 и циклических изомеров – цис-, транс-1-метил-3-фенилнорбордиенов. Количество тримеров достигает 30-35 мас. % (на прореагировавший стирол). Использование сильнополярных растворителей (диметилформамид, диметилсульфоксид) приводит к образованию полимеров. В гептане и октане наблюдается существенное снижение конверсии стирола.

Литература

1. Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И, Махаматханов Р.А. *Олигомеризация α -метилстирола в присутствии цеолита типа морденит/ ЖПХ, 2002, т.35, №9, 1574*
2. Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И, Джемилев У.М. *Димеризация α -метилстирола в присутствии цеолита NaHY/ Хим. пром., 2002, №11, 4*

ЖИДКОФАЗНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ β -ПИНЕНА НА МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Делий И.В., Симакова И.Л., Семиколенов В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: delij@catalysis.nsk.su

Изучены кинетические закономерности каталитической изомеризации β -пинена в α -пинен на металлах платиновой группы (Pd/C, Pt/C, Rh/C, Ru/C, Ir/C). Исследовано влияние давления водорода 1-11 атм, температуры реакции 293 – 373 К и природы металла на скорость реакции жидкофазной изомеризации пинена и селективность образования β -пинена. Найдены значения констант скорости прямой и обратной реакции, рассчитаны энергия Гиббса реакции и равновесный состав смеси изомеров пинена в интервале температур 293-373 К на Pd/C катализаторе.

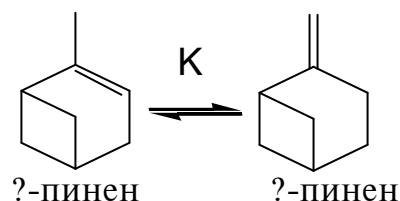
Скипидар представляет собой дешевое, экологически безопасное сырье для получения ряда ценных продуктов – лекарственных препаратов, витаминов, душистых веществ. Основным компонентом скипидара является α -пинен ~ 65,0 %, содержание β -пинена в живичном скипидаре не превышает 5,0 %. β -Пинен является сырьем для синтеза многих душистых веществ, таких как мирценол, лираль, анетол, цитраль и ментол [1, 2]. Высокая потребность в β -пинене превосходит количества, которые могут быть получены из скипидара, поэтому большая часть производится путем каталитической изомеризации α -пинена.

Реакции позиционной изомеризации и *цис – транс* изомеризации двойной связи в молекуле олефина могут протекать в условиях реакции гидрирования на металлах платиновой группы.

Физико-химические свойства активного металла

и структурные характеристики нанесенных частиц металла (размер частиц, их форма и характер распределения по поверхности носителя) определяют каталитические свойства металла, такие как начальная активность, селективность (для структурно-чувствительных реакций) и устойчивость к дезактивации.

Целью настоящей работы является изучение кинетических закономерностей изомеризации β -пинена в α -пинен на Pd/C, Pt/C, Rh/C,



Ru/C, Ir/C катализаторах и сопоставление каталитической активности металлов платиновой группы в реакции изомеризации β -/ α -пинена.

Реакция жидкофазной изомеризации β -пинена в α -пинен протекает с высокой селективностью в интервале температур 293-373 К и давлении водорода 1-11 атм. Скорость реакции изомеризации β -пинена имеет первый порядок по концентрациям β - и α -пинена. Реакция изомеризации β -пинена в α -пинен обратима, найдены значения констант прямой и обратной реакции. На основе полученных значений, а также литературных данных [3] рассчитаны величины энергии Гиббса реакции и равновесный состав смеси изомеров пинена в ходе изомеризации β -пинена на Pd/C катализаторе в интервале температур 293-373 К.

Показано, что при увеличении температуры реакции от 373 до 423 К увеличивается вклад побочных реакций, таких как: (1) гидрогенолиз четырехчленного цикла, приводящий к образованию тетраметилциклогексанов и цименов, (2) гидрирование двойной связи с образованием *цис*- и *транс*-изомеров пинана, снижающих выход целевого продукта.

Проведенные исследования позволили расположить катализаторы в ряд активности в реакции изомеризации β -пинена. При температуре $T = 298$ К и давлении водорода $p_{H_2} = 5$ атм:



Показано, что в исследуемых условиях проведения реакции наибольшей каталитической активностью и селективностью в реакции изомеризации обладает Rh/C катализатор.

Работа выполнена при поддержке фонда No. NO-008-X1 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF).

Литература

1. H. Mimoun, *Chimia* 50 (1996) 620.
2. C. Mercier, P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1509.
3. И.В. Гарист, С.В. Петрова-Куминская, Г.Н. Роганов, З.А. Филиппенко, Л.Г. Столярова. *Ж. Физ. Хим.* 74 (2000) 397.

НЕПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ C₃-C₄ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДО ОКСИГЕНАТОВ НА ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Досумов К., Масалимова Б.К., Тунгатарова С.А., Кузембай К.К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru

Исследованы полиоксидные нанесенные катализаторы на основе Мо и природных глин Казахстана в процессе окислительной конверсии пропан-бутановой смеси в кислородсодержащие соединения и углеводороды. Определено влияние температуры реакции, состава реакционной смеси, времени контакта, содержания кислорода в исходной смеси, а также состава активной фазы катализатора.

По оценкам специалистов природных запасов нефти хватит на небольшой отрезок времени. В связи с этим проблема более полного использования природного и попутного газов в качестве сырья для химической промышленности является актуальной. Перед учеными стоит задача по поиску способов превращения газообразных углеводородов в жидкие, потребность в которых продиктована большим удобством и дешевизной хранения, транспортировки и использования, поскольку нормативные акты по защите окружающей среды, принятые в г. Киото, Япония, приведут в будущем к резкому ограничению или полному прекращению сжигания газа в факелах. Широкая фракция легких углеводородов, основу которой составляет пропан и бутан, является ценнейшим сырьем для нефтехимии и нефтепереработки [1, 2].

Исследования проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе с фиксированным слоем катализатора. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществлялся с помощью хроматографического метода на приборе «Agilent Technologies». Катализаторы охарактеризованы методами РФА, осуществлено определение поверхности, пористости и элементного состава образцов. В качестве катализаторов использованы нанесенные полиоксидные контакты на основе Мо, Вi, Се, Ni, W, Sb, Mn, Fe, Ga, Cr. В качестве носителей использованы природные глины Казахстана. Процесс осуществлялся при температурах 300-600 °С при объемной скорости 7500-15000 ч⁻¹.

Установлено, что основными жидкими продуктами являются ацетон, метанол, ацетальдегид. В газовой фазе преобладает этилен. Оптимальными

температурами по метанолу и ацетальдегиду являются 300–350 °С, по ацетону - 450–500 °С, по уксусной кислоте - 500–600 °С (Рис. 1). С повышением температуры содержание этилена в отходящем газе при 500–600 °С увеличивается с 5 до 17 %.

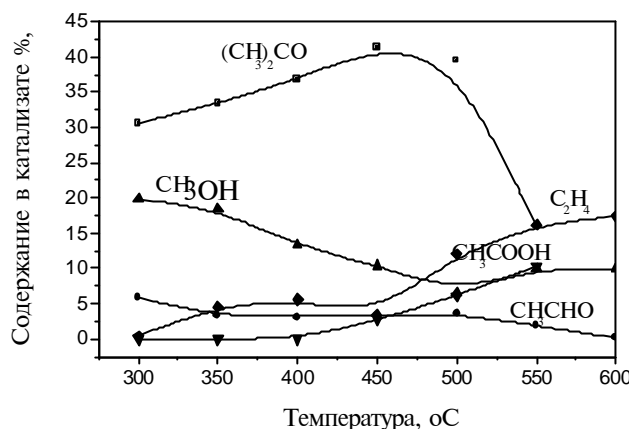


Рис. 1. Влияние температуры реакции на направление окислительного превращения пропан-бутановой смеси на MoCrGa/Торгайская глина. C₃H₈+C₄H₁₀ – 60,0 %, O₂ – 8,4 %, N₂ – 31,6 %, W – 7500 ч⁻¹.

Испытания природных глин методом РФА показали, что основные фазы Торгайской белой глины – каолинит Al₂[OH]₄Si₂O₅ (ASTM-29-1488) и α-кварц SiO₂, а Торгайская красная глина отличается от белой наличием гематита Fe₂O₃ и отсутствием α-кварца. Соотношение SiO₂/Al₂O₃ (кремниевый модуль) составляет 5-0,4. После кислотной обработки кремниевый модуль возрастает. Обработка сорбентов 10 % HCl способствовала разработке и увеличению радиуса пор. Кислотная обработка образцов катализаторов приводила к увеличению содержания ацетона в катализате, такие же закономерности наблюдались и для остальных кислородсодержащих соединений. Варьирование объемной скорости и соотношения компонентов в реакционной смеси показало, что оптимальной для получения ацетона и метанола является объемная скорость 7500 ч⁻¹ при 450–500 °С и 300–350 °С, соответственно, а для синтеза этилена благоприятны объемные скорости в интервале 7500–9000 ч⁻¹. С повышением содержания кислорода в исходной смеси количество ацетона и метанола в катализате увеличивалось. Анализ состава продуктов показал, что процесс протекает по сложному механизму, включающему процессы окисления и окислительного дегидрирования.

Литература

1. В.Н. Пармон. Катализ в промышленности. 2 (2002) 9-10.
2. А.А. Петров. Катализ в промышленности. 2 (2002) 11-15.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Досумов К., Салахова Р.Х., Попова Н.М., Тунгатарова С.А., Комашко Л.В.,
Григорьева В.П., Сасс А.С.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
МОН РК, Алматы, Казахстан
E-mail: tungatarova58@mail.ru*

Приведены результаты исследований каталитического селективного окисления метана в синтез-газ при малом времени контакта ($\tau=8 \cdot 10^{-3}$ с), 1173 К, в реакторе проточного типа (внутренний диаметр 4,5 мм, навеска катализатора 0,01 г) на восстановленных в $\text{H}_2:\text{Ar}=40:60$ (об. %) смеси при 1173 К катализаторах, нанесенных на $(\theta+\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$: 9 % Ni-Cu-Cr /2% ($\text{Ce}_{0,2}+\text{Zr}_{0,8}$); 0.05% Pd-0,5% Co/2% Ce; 0,5 % Pt-0,5% Ru/2% Ce; 9% Ni-Cu-Cr /2% Ce. Последние два катализатора обеспечивали высокую конверсию метана (87-100 %) и высокую селективность по CO и H_2 (96-100 %) благодаря образованию при восстановлении при 1173 К наноструктурных сплавов Ni, Cu, Pt и Ru с Ce, обеспечивающих высокую активацию метана в процессе селективного окисления метана в синтез-газ.

Каталитическое селективное окисление метана (СОМ) при малых временах контакта является альтернативным паровому риформингу процессом для получения синтез-газа. Экзотермичность СОМ делает этот процесс менее энергоемким, кроме того, соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$, близкое к 2, более предпочтительно для синтеза метанола и высокомолекулярных углеводородов (синтез Фишера-Тропша). Нанесенные благородные металлы (Rh, Pt, Ru, Pd) и Ni-катализаторы обеспечивают высокую конверсию и высокую селективность по CO и H_2 [1-3].

В данной работе приведены результаты исследования Ni-Cu-Cr-катализатора, нанесенного на промотированный Ce и Ce+Zr оксид алюминия, а также катализаторов, содержащих небольшие количества благородных металлов: Pt, Ru, Pd.

Катализаторы, нанесенные методом капиллярной пропитки носителя $(\theta+\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фракция ≤ 100 нм) водными растворами солей соответствующих металлов с последующим нагревом на воздухе при 873 К и 1173 К, восстановленные в смеси $\text{H}_2 : \text{Ar} = 40 : 60$ (об. %) с линейной скоростью потока 60 мл/мин в течение 1 часа при температуре реакции 1173 К, исследовали в реакторе проточного типа (с внутренним диаметром 4,5 мм). Исходную реакционную смесь с соотношением $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2$ пропускали через

слой катализатора с линейной скоростью потока 75 мл/мин (объемная скорость 450000 ч^{-1}).

Результаты исследований 4-х образцов различных катализаторов приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что Ni-Cu-Cr-катализатор, нанесенный на промотированный смесью Ce и Zr оксид Al, проводил полное окисление метана до CO_2 , причем конверсия метана низкая - 25,19 %, то же время Ni-Cu-Cr катализатор, нанесенный на 2% Ce ($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 , проводил процесс СОМ с высокой конверсией и селективностью по СО и H_2 (~100 %). Вероятно, Zr препятствует образованию наноструктурных сплавов Ni и Cu с Ce, (которые обеспечивают активацию метана), образуя с последним твердые растворы, это подтверждается данными ТПВ, РФА и ЭМ.

Pd-Co-катализатор также проводил полное окисление CH_4 до CO_2 с низкой конверсией метана. Pt-Ru - катализатор, нанесенный на 2% Ce($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 обеспечивал высокую конверсию метана в синтез-газ с высокой селективностью по СО и H_2 (~96 %), в продуктах наблюдалось небольшое количество CO_2 ($S_{\text{CO}_2}=3,85 \%$). Соотношение H_2/CO в синтез-газе равно 2, как и в случае Ni-Cu-Cr/2% Ce($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 . Pt и Ru также восстанавливаются до наноструктурных металлических сплавов с Ce (по данным РФА и ЭМ) и обеспечивают активацию CH_4 .

Таблица 1.

Каталитическое превращение метана на восстановленных катализаторах, нанесенных на ($\theta+\alpha$)- Al_2O_3 .

$T=1173 \text{ K}$, $\tau=8 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $[\text{CH}_4]_{\text{исх}}=1,4 \text{ (об \%)}$, $[\text{O}_2]_{\text{исх}}=0,7 \text{ (об \%)}$, баланс Ar.

№	Катализатор	X_{CH_4} , %	S_{CO} , %	S_{H_2} , %	S_{CO_2} , %	X_{O_2} , %	$\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$
1	9% Ni-Cu-Cr/2%Ce	100	99.67	100	0,33	100	2,01
2	9% Ni-Cu- Cr/2% (Ce _{0,2} +Zr _{0,8})	25.19	0	0	100	100	0
3	0,5% Pt-0,5%Ru /2%Ce	86.67	96.15	96.10	3.85	100	2,0
4	0,05%Pd-0,5%Co /2%Ce	19.29	0	0	100	77.14	0

Литература

1. I. Balint, A. Miyazaki and K. Aika. J.Catal. 220 (2003) 74-83.
2. F. Basile, G. Fornasari, M. Garrano, A. Kiennemann and A. Vaccari. J. Catal. 217 (2003) 245-252.
3. R. Jin, Y. Chen, W. Li, W. Cui, et. al. Appl. Catal. A: General 2001(2000) 71-80.

ГИДРОКОНВЕРСИЯ Н-ГЕКСАНА НА Ni-ZSM-5/НАРЫНКОЛЬСКАЯ ГЛИНА КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ

Закарина Н.А., Корнаухова Н.А.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Введение ГПК повышает конверсию н-гексана на Ni-ZSM-5 катализаторах в интервале температур 250-450 °С. Найдено оптимальное соотношение глина : цеолит в Ni-содержащих катализаторах, модифицированных высококремнеземным цеолитом. Показано, что при оптимальном содержании Нарынкольской глины и цеолита при 250-300 °С на Ni-катализаторе идет процесс изомеризации н-гексана с образованием 2- и 3-метилпентанов, в то время как при 350-400 ° начинают преобладать процессы гидрокрекинга с образованием C₁-C₃-углеводородов. Методом ТПД NH₃ найдено, что при введении ГПК растет количество кислотных центров, что влияет на направление превращения н-гексана.

При переработке различных видов углеводородного сырья широко используют металлцеолитные катализаторы. Направление превращения углеводородов определяется соотношением кислотной и гидро-дегидрирующей функций катализаторов. В настоящей работе исследовано влияние добавок гетерополикислот на гидроконверсию н-гексана на Ni-катализаторах с ZSM-5, нанесенных на активированную Нарынкольскую глину (Н. К.) [1].

Эксперименты были проведены в проточной установке в интервале температур 250-450 °С, при атмосферном давлении H₂, мольном соотношении H₂:C₆H₁₄ = 3,5 и объемной скорости подачи н-гексана 0,82 час⁻¹. Анализ продуктов осуществляли хроматографически. Физико-химические свойства катализаторов были изучены методами электронной микроскопии, РФА, БЭТ и термопрограммированной десорбции (ТПД) NH₃.

В результате исследований было найдено оптимальное содержание никеля и цеолита ZSM-5 в катализаторах гидроконверсии н-гексана. Установлено различие во влиянии ГПК на процессы гидрокрекинга и гидроизомеризации н-гексана на Ni-ZSM-катализаторах (таблица).

Для всех катализаторов характерно сначала резкое увеличение конверсии с ростом температуры от 250 до 300-350 °С, затем достижение постоянной

величины конверсии при повышении температуры до 400 °С. Введение ГПК в состав Ni-ZSM-5-катализаторов повышает конверсию н-гексана для всех изученных ГПК в интервале температур 250-400 °С. По влиянию на конверсию н-гексана при 300-350 °С ГПК можно расположить в ряд: $\text{SiMo}_{12} > \text{PW}_{12} > \text{PV}_3\text{Mo}_9 > \text{SiW}_{12}$.

Таблица. Состав продуктов реакции изомеризации н-гексана на (5% Ni, 1% ГПК)/ ZSM-5 /HK- катализаторах, модифицированных различными ГПК

№	ГПК	T, °C	a, %	S _{C4+}	S _{C6}	Выход продуктов реакции, %				
						C ₁ -C ₃	C ₄	C ₅	2МП	3МП
1	SiW ₁₂	250	13,2	24,4	7,6	4,2	1,2	4,7	0,1	1,0
		300	58,7	13,0	7,4	28,2	10,5	15,9	3,0	1,3
		350	73,3	28,0	16,8	37,8	9,5	29,4	8,4	4,0
		400	72,3	28,0	20,8	44,3	6,2	6,7	9,6	5,5
2	SiMo ₁₂	250	43,7	54,3	46,8	10,7	3,2	9,4	3,1	16,9
		300	82,0	25,0	3,4	48,6	13,8	16,7	2,2	0,7
		350	86,0	24,0	7,4	56,2	9,1	14,3	4,5	1,9
		400	87,7	19,6	10,6	65,3	4,2	8,8	6,4	2,9
3	PV ₃ Mo ₉	250	59,2	46,5	34,3	17,0	4,9	17,0	14,6	5,7
		300	76,7	29,2	9,4	48,5	9,4	11,5	5,0	2,2
		350	83,0	31,3	15,9	52,3	6,9	22,1	8,7	4,5
		400	83,6	17,7	11,2	67,4	3,8	3,0	5,7	3,7
4	PW ₁₂	250	31,4	80,3	48,7	6,2	1,9	8,0	10,7	4,6
		300	64,8	34,7	14,7	33,5	7,8	14,0	6,5	2,9
		350	84,0	29,7	13,3	54,0	7,5	11,4	7,3	3,8
		400	88,4	11,3	7,4	77,3	2,2	2,4	4,0	2,5

Хроматографический анализ продуктов реакции показал, что на изученных катализаторах в основном проходят реакции гидрокрекинга с образованием большого количества C₁-C₅-углеводородов нормального и изостроения (таблица).

Ряд ГПК по влиянию на селективность по изомерам при 250 °С имеет вид: $\text{PW}_{12} > \text{SiMo}_{12} > \text{PV}_3\text{Mo}_9 > \text{SiW}_{12}$. С повышением температуры селективность по изомерам снижается для всех ГПК кроме SiW₁₂, которая отличается термической устойчивостью и оказывает модифицирующее действие в более широком интервале температур. Для всех изученных катализаторов характерно образование большого количества газообразных углеводородов, выход газов

растет с повышением температуры. При 400 °С на Ni-катализаторе с PW_{12} количество C_1 - C_3 -углеводородов достигает 77,3 %. Влияние природы ГПК на направление превращения n-гексана обусловлено формированием кислотных центров различной силы при введении ГПК, что было обнаружено методом ТПД NH_3 . Методом БЭТ найдено также существенное изменение структурных свойств Ni-катализаторов модифицированных ГПК.

Литература

1. Н. А. Закарина, Н. Б. Фазлиддинова, А. Г. Аккулов // Нефтехимия, 2002. Т.42. №2. С. 118-122.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO_x ПРОПАНОМ НА ПРОМЫШЛЕННОМ Ni-Cr ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Закирова А.Г., Мастюнина Т.Н., Матышак В.А.¹, Бурдейная Т.Н.,
Третьяков В.Ф., Бахтияров М.Н., Митин А.Г.

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

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

В настоящей работе изучены свойства промышленного Ni-Cr-оксидного катализатора с целью идентификации поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии его с компонентами реакционной смеси NO+C₃H₈+O₂ и установления их роли в реакции селективного каталитического восстановления NO_x пропаном.

Промышленность, энергетика и автотранспорт — главные источники загрязнения атмосферы. Основными загрязняющими веществами принято считать следующие: CO_x (CO₂, CO), SO_x (SO₃, SO₂) и H₂S, NO_x (NO₂, NO, N₂O), CH (углеводороды и их производные), С (сажа) и пыль. Наиболее токсичными из них являются оксиды азота. Каталитические методы очистки в наибольшей степени эффективны для элиминирования из выхлопных и дымовых газов высокотоксичных NO_x путем превращения их в нетоксичный N₂. Восстановление оксидов азота с помощью углеводородов является одним из перспективных методов.

Максимальная степень превращения NO на промышленном Ni-Cr-оксидном катализаторе составляет 40 % при 300 °С. 100 %-ая конверсия C₃H₈ достигается при той же температуре.

С помощью ИК-спектроскопии *in situ* показано, что при адсорбции NO на никель-хром-оксидном катализаторе образуются три типа поверхностных нитрат-нитритных комплексов: монодентатный нитрат, нитрит, связанный с поверхностью атомом азота и линейный нитрит. С повышением температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные.

В спектрах пропускания, измеренных при взаимодействии смеси 0.5 % C₃H₈+2.5 % O₂/N₂ с поверхностью катализатора, наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие ацетатному комплексу.

Индивидуальная адсорбция кислорода на поверхности катализатора незначительна, однако поверхностные кислородсодержащие центры принимают участие в образовании промежуточных реакционных комплексов.

Каких-либо полос поглощения, принадлежащих поверхностным комплексам, образующимся при взаимодействии ацетатных и нитрит-нитратных структур обнаружить не удалось.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ СМЕСИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Кубашева А.Ж., Горбачева Л.В.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat@nursat.kz

Изучено превращение смеси низших алканов и олефинов в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, промотированных церием. Показано, что активность катализаторов превращения компонентов смеси в жидкие углеводороды зависит от состава катализатора и температуры процесса. Синтезирован полифункциональный катализатор превращения смеси пентана и этилена в бензиновую фракцию с выходом 60 %. Наличие в катализаторе церия снижает процесс коксообразования.

Каталитическая переработка низкомолекулярных углеводородов является важным направлением нефтехимии, позволяющим получать ценные мономеры, ароматические углеводороды и высокооктановые компоненты бензинов из доступного сырья. Создание катализаторов и процессов для переработки низших парафинов и олефинов, входящих в состав природного, попутного нефтяного и отходящих газов НПЗ, представляет собой первоочередную задачу современной химической промышленности в связи с необходимостью эффективной утилизации газообразных углеводородов и защиты окружающей среды.

В работе использовали цеолитсодержащие системы типа HZSM, промотированные церием различной концентрации (0,1 – 1,0 %). Катализаторы испытывали в проточной установке при атмосферном давлении и варьировании условий проведения процесса. В качестве сырья использовали реальный сжиженный нефтяной газ (СНГ), состоящий из C₃ – C₄ – алканов, а также смеси СНГ + пентан, СНГ + гексан и этилен + пентан.

Конверсия исходного сырья повышается с увеличением температуры на промотированных церием катализаторах. Если исходное сырье содержит (% мас.): пропан (30), изобутан (30) и бутан (40), то жидкий продукт начинает образовываться при 550 °С, конверсия составляет 25 %. При наличии в исходном сырье пропилена (3 % мас.) и изобутилена (8 % мас.) жидкая фаза появляется при 500 °С и в продуктах реакции возрастает доля толуола (36 %) и этилбензола (42 %). Конверсия сырья 21 %. Добавка (1:1) % пентана (гексана)

в СНГ снижает температуру образования жидких углеводородов до 400 – 450 °С, в продуктах реакции обнаружены н- и изо-алканы C₅ – C₇, бензол (1 – 3 %), толуол, этилбензол, ксилолы и C₈₊ - углеводороды.

Показано, что начиная с 400 °С в присутствии Ce/HZSM – катализатора (0,1 %) активно протекает взаимодействие смеси пентана с этиленом (1,5:1) с образованием как газообразных, так и жидких углеводородов. В газообразном катализате в основном присутствуют продукты крекинга (пропан, бутан, изобутилен, изо – пентан и H₂), а также непрореагировавшие пентан и этилен. Хроматографический анализ жидких продуктов показал присутствие C₅ – C₈ н- и изо – алканов и ароматических углеводородов. По своему составу жидкий продукт, имеющий желтоватую окраску, представляет собой компоненты бензина. С увеличением температуры от 400 до 550 °С суммарный выход целевых продуктов возрастает примерно в 2 раза и достигает 58 % на 0,1 % Ce/HZSM. В катализате обнаружено 19,8 % бензола, 33,1 % толуола, 27,7 % этилбензола, 8,8 % ксилолов и 9,6 % углеводородов C₈₊.

С повышением концентрации церия от 0,1 до 0,5 % активность катализатора увеличивается: конверсия пентана в смеси с этиленом растет от 81,2 до 94,3 %, содержание жидкого катализата повышается от 23,5 до 30,0 % (400 °С). Выход жидких углеводородов достигает 55 – 60 % при 500 – 550 °С. В этих условиях (T>500 °С) растет крекирующее направление реакции, увеличивается содержание C₃ – C₄ олефинов на всех катализаторах. Увеличение содержания церия до 1 % отрицательно влияет на активность катализатора.

Для определения степени науглероживания поверхности проведены исследования катализаторов на дериватографе Q-1500Д. По содержанию кокса катализаторы располагаются в ряд (%): 0,5 % Ce/HZSM (7,6) > 0,1 % Ce/HZSM (5,5) > 1 % Ce/HZSM (2,7). Наблюдается зависимость между коксообразованием и поверхностью катализаторов (м²/г): 0,5 % Ce/HZSM (301,8 %) > 0,1 % Ce/HZSM (284,5 %) > 1 % Ce/HZSM (246,9 %).

Таким образом, разработаны полифункциональные катализаторы на основе цеолита, промотированного церием, показавшие достаточно высокую активность в реакции превращения смеси пентана с этиленом с получением бензиновой фракции, состав которой меняется в зависимости от температуры и концентрации церия. Полифункциональные катализаторы одновременно проводят дегидрирование, изомеризацию, алкилирование, гидроциклизацию и крекинг.

ПАРО-УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА Co-M/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ

Иткулова Ш.С., Закумбаева Г.Д.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: ioce.lac@hotmail.kz, itkulova@nursat.kz

Проведен процесс риформинга метана диоксидом углерода в присутствии паров воды (биформинг метана) на 5%-ных биметаллических Co-содержащих катализаторах, нанесенных на оксид алюминия с добавкой NaZSM. Установлено, что введение воды в исходную смесь (CO₂/CH₄) способствует снижению температуры процесса полной конверсии метана и увеличению содержания водорода в образующемся синтез-газе. Показано, что введение цеолита в состав Co-M/Al₂O₃ катализатора приводит к росту его активности.

Одним из основных путей переработки природного газа является получение из него синтез-газа (CO+H₂), из которого далее известным методом – синтезом Фишера-Тропша (СФТ) можно селективно получать заданные фракции углеводородов и/или кислородсодержащих продуктов.

Синтез-газ можно получить 3 путями: 1) водяная конверсия природного газа (паровой риформинг) с образованием синтез-газа с соотношением H₂/CO > 2, что нежелательно для СФТ; 2) парциальное окисление природного газа кислородом; 3) углекислотный (сухой) риформинг природного газа. Перспективность последнего метода заключается в утилизации диоксида углерода, являющегося, как и метан, «парниковым» газом. К недостаткам процесса относятся науглероживание поверхности известных катализаторов и низкое соотношение образующегося H₂/CO (≤ 1).

Нами был проведен процесс, названный биформингом метана, сочетающий как сухой, так и паровой риформинг метана. Предполагалось, что объединение этих двух процессов может привести к необходимому соотношению H₂/CO ≥ 2. В качестве катализаторов использовались Co-содержащие биметаллические системы, нанесенные на оксид алюминия и промотированные цеолитом (NaZSM), количество которого варьировалось от 10 до 20 % от массы носителя. Ранее нами было показано, что Co-M/Al₂O₃ катализаторы проявляют высокую активность, селективность и устойчивость к коксообразованию в реакции сухого риформинга метана [1].

Процесс биформинга метана и для сравнения сухой риформинг метана проводили в проточной кварцевой установке с программируемым нагревом и контролируемой подачей газов. Объемное соотношение исходной газовой смеси $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ составляло 10/10/90/2. Процессы проводили при атмосферном давлении, объемной скорости газовой смеси 1000 ч^{-1} и варьировании температуры от 200 до 800 °С. Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводили на газовых хроматографах в режиме on-line. Физико-химические свойства катализаторов были изучены с помощью методов: электронная микроскопия, БЭТ, ИК-спектроскопия.

Обнаружено, что на биметаллических кобальтовых катализаторах, в том числе содержащих цеолит, присутствие воды в составе исходной смеси благоприятствует протеканию конверсии метана: снижается температура полной конверсии метана на 20-60 °С в зависимости от количества введенного цеолита; возрастает содержание водорода в синтез-газе, соотношение $\text{H}_2/\text{CO} > 1$; в продуктах реакции при атмосферном давлении появляется уксусная кислота. В процессе биформинга метана наблюдается диспергация активной фазы и подавляется образование кокса.

Введение цеолита в состав катализатора приводит к снижению температуры, при которой в процессе биформинга происходит полное превращение метана. Так, на катализаторе 5 % $\text{Co-M}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaZSM}(10 \%)$ температура, соответствующая 100 % конверсии метана, составляет 695 °С, что ниже, чем на катализаторе, не содержащем цеолит ($T = 720 \text{ °C}$).

Таким образом, полученные результаты показывают, что новый процесс биформинга метана является более эффективным, чем сухой риформинг. Это дает возможность использовать реальный природный газ, а также промышленные отходящие газы, в состав которых входят пары воды и CO_2 . Созданы новые цеолит-содержащие катализаторы, проявляющие активность, стабильность и устойчивость к коксообразованию в процессах сухого риформинга и биформинга метана.

Литература:

1. Sh.S. Itkulova, K.Z. Zhunusova and G.D. Zakumbaeva. J. Applied Organometallic Catalysis, 2000, 14, P.850-852; Sh.S. Itkulova and G.D. Zakumbaeva. Proceed.: "Adsorption and catalysis in fuels processing and environmental protection", Kudowa, Poland, 2002, P. 265-270

МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА И УГЛЕРОДА

Катмаев Д.А., Кириллов В.Л., Данилюк А.Ф.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: danilyuk@catalysis.nsk.su

Для каталитической переработки содержащих высокомолекулярные соединения продуктов, таких как нефтяные остатки, смазки, аминокислоты и других, большой интерес представляют мезопористые катализаторы и носители с порами в диапазоне 2 – 50 нм. Такие катализаторы также эффективны в быстрых реакциях, где существенную роль играют диффузионные ограничения переноса реагентов внутри зерна катализатора.

В сообщении представлены характеристики пористой структуры титан-силикатных катализаторов эпоксидирования, а также носителей на основе кремнезема и углерода. Образцы были приготовлены с использованием золь-гель метода исходя из алкоксидных соединений кремния и титана (неорганические гели) или резорцина и формальдегида (органические гели). Полученные гели после процедуры старения подвергали сушке при нормальном давлении или в сверхкритических для растворителя условиях. Органические гели после сушки карбонизировали при температуре 900 °С. Полученные образцы характеризуются высокой удельной поверхностью, большим объемом мезопор и отсутствием микропористости.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Кислица О.В., Сульман Э.М.

Тверской государственной технической университет, Тверь

E-mail: kislitza@bio.tstu.tver.ru

В работе проведено исследование пиролиза резинотехнических отходов. Изучено влияние температуры, природы катализатора и концентрации катализатора на состав и теплоту сгорания получаемой газовой смеси.

Эксперименты проводились в интервале температур от 300 °С до 420 °С. В качестве катализаторов были использованы хлориды переходных металлов VIII группы - Fe (III), Ni и Co. Диапазон варьирования концентраций катализатора от 0,1 до 3 % (масс). В результате проведенных экспериментов были подобраны оптимальные условия для проведения процесса пиролиза вторичных резиновых изделий с целью получения горючей газовой смеси.

В 80-е годы XX века перед мировой общественностью возникли экологические проблемы, связанные с массовым накоплением бытовых и промышленных отходов и истощением природных ресурсов, используемых для производства энергии (нефти, каменного угля). Процесс каталитического пиролиза резинотехнических отходов позволяет получить смесь горючих газов, которая может быть использована как источник энергии для отопления и горячего водоснабжения.

Использование катализаторов ускоряет процесс деструкции, они позволяют снизить температуру проведения реакции, обеспечивая, таким образом, синтез углеводородов с большей молекулярной массой, и более высокой теплотой сгорания.

Максимальная теплота сгорания газовой смеси наблюдалась при использовании катализатора с содержанием никеля 1 % от массы субстрата. В данном случае был получен наибольший выход пропана в газовой смеси, который обладает максимальной теплотой сгорания из всех полученных компонентов, и наименьший выход водорода.

На основании полученных результатов можно рекомендовать проведение процесса пиролиза резинотехнических отходов с целью получения горючей газовой смеси в следующих условиях: температура — 420 °С, катализатор — хлорид никеля с содержанием ионов металла 1 % от массы субстрата.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Кобраков И.К., Лapidус А.Л.¹, Елисеев О.Л.¹

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Москва*

¹*Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва*

E-mail: woodcock@mail.ru

Каталитический синтез углеводородов из СО и Н₂ (синтез Фишера-Тропша) – перспективный метод получения искусственного жидкого топлива и ценных химических соединений на основе ненефтяного сырья (угля, сланцев, природного газа, биомассы). В качестве катализаторов применяют Fe и Со-содержащие контакты, причем последние обладают рядом важных преимуществ: высокой групповой селективностью, нечувствительностью к отравлению водой, низкой активностью в отношении реакции водяного газа.

Нами изучено влияние давления на основные показатели процесса Фишера-Тропша на нанесенном Со-Аl₂O₃ катализаторе, промотированном цирконием. Схема экспериментов предусматривала подъем давления в интервале 5–20 атм. при постоянной температуре реакции (190 °С). Результаты приведены в таблице.

Таблица. Влияние давления на показатели синтеза углеводородов на катализаторе Со–Zr–Аl₂O₃ при температуре 190°С. Состав сырья: СО/Н₂ = 1/2.

Р, атм	Конверсия	Производительность по С ₅₊ , кг/м ³ кат×ч	Селективность, %	
	СО, %		по метану	по С ₅₊
5	13	59	6	94
10	13	60	5	94
15	16	72	3	96
20	19	89	3	96

Повышение давления синтеза с 5 до 20 атмосфер приводило к росту активности катализатора, что видно по увеличению конверсии синтез-газа. При этом производительность по целевым жидким углеводородам выросла в ~1.5 раза. Отметим изменение селективности по метану и жидким углеводородам в зависимости от давления: рост давления способствует подавлению метанообразования. Напротив, селективность по жидким углеводородам увеличивается, достигая 96 % при 15–20 атм.

АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ПРИ КРЕКИНГЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ПАРАФИНА

Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К.,
Курбангалиева Г.В.

*ДГП Институт химических наук им. А.Б. Бектурова РГП ЦХТИ МОН РК,
Алматы, Казахстан
E-mail: kkairati@mail.ru*

Впервые изучена возможность использования модифицированных природных цеолитов Шанканайского месторождения (Казахстан) в качестве катализаторов для крекинга технического парафина в альфа-олефины. На катализаторах, полученных двухступенчатой обработкой цеолита сначала минеральной, затем органической кислотами, которая позволяет удалить до 80 % Fe_2O_3 из природного образца, максимальная конверсия парафина составляет 56,0 % при выходе целевого продукта 31,9 %.

В качестве объекта исследования в настоящей работе взят цеолит Шанканайского месторождения. Минеральная форма – клиноптилолит (Кл), доля которого в породе до 84 % мас. Твердость по шкале Мооса 4,5. Емкость катионного обмена - 0,68-0,70 мг-экв/г. Насыпная плотность 1,17-1,32 г/см³; механическая прочность на раздавливание – 190-210 кг/см³; истираемость 0,007-0,17 %; виброизнос менее 1 %; водостойкость более 90 %. Общая пористость 25-28 %. Сопутствующие минералы: кварц и полевой шпат в сумме 24-30 %; глинистые минералы 3-6 %: доломит 0,5-2 %. Оксидный состав, %: SiO_2 - 57-65,0; Al_2O_3 – 8,5; Na_2O – 2,0-2,3; CaO – 4,6; MgO – 2,5-3,4; Fe_2O_3 – 6,0-10,2. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 - 13,5. Модифицированные формы клиноптилолита получали активацией минеральной кислотой и термообработкой аммонийной формы. Кислотная активация осуществлялась путем обработки образцов соляной кислотой различной концентрации (НКл). Условия кислотного модифицирования: фракция цеолита 1,5-2,0 мм, отношение Т : Ж 1:10 (масс.), температура обработки 94-98 °С, время контактирования до 10 часов. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах от 0,5 до 10 н. Влияние кислотной активации на физико-химические свойства природных цеолитов изучено химическим, ИК-спектроскопическим и рентгенографическим методами.

Из природного цеолита в вышеописанных условиях синтезированы его модифицированные образцы – НКл-1, НКл-2, НКл-3 и НКл-4, которые использовали в качестве катализаторов крекинга. Изучали влияние способа активации цеолитов на их активность в крекинге технического парафина (с температурой плавления 55 °С), а также влияние температуры процесса и массовой скорости подачи сырья на общую конверсию сырья и выход целевых продуктов, в качестве которых выступают альфа-олефины.

Крекинг технического парафина осуществляли в трубчатом реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Объем катализатора 5 см³, температуру крекинга меняли от 400 до 540 - 570 °С, массовую скорость подачи сырья – 2 и 4 час⁻¹. Продолжительность опыта 30 мин. Регенерацию катализатора проводили после каждого опыта в токе сухого воздуха в течение 3 часов при 600 °С.

Установлено, что продуктами крекинга парафина на синтезированных катализаторах являются: жидкая фракция, содержащая непревращенный парафин; газообразные углеводороды – крекинг-газы и кокс от 1,0 до 2,3 %. Жидкие фракции подвергали вакуумной дистилляции с получением олефинсодержащих фракций (целевых продуктов), выкипающих до 320 °С и кубового остатка. Полученные целевые продукты характеризовали по показателю преломления, содержание непредельных углеводородов определяли по бромному числу. Индивидуальный углеводородный состав определяли методом ГЖХ на хроматографе «Hawlett Packard».

В таблице представлены сравнительные данные по каталитической активности модифицированных в различных условиях цеолитов в крекинге технического парафина.

Катализатор	T, °С	Выход целевых продуктов, %	Конверсия, %	Содержание олефинов, %	Бромное число
НКл-1	540	16,8	41,2	70,5	113,0
НКл-2	540	26,0	56,8	74,6	84,9
НКл-3	530	19,0	33,7	72,9	53,4
НКл-4	540	31,9	56,0	65,7	60,0

Результаты позволяют заключить, что каталитическая активность модифицированных цеолитов в превращении смеси твердых n-алканов увеличивается в ряду: НКл-4 > НКл-2 > НКл-1 > НКл-3 и зависит от способа модифицирования, влияющего на химический состав и структуру минерала. Так, выход альфа-олефинов в 2 раза выше на катализаторе, полученном обработкой органической кислотой – НКл-4, в котором содержание оксида железа минимально – 1,2 % масс. Продукты состоят в основном из альфа-олефинов C₁₀-C₁₆, которые являются полупродуктами для синтеза базовых синтетических масел.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ C₁ - C₄ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Утелбаева А.Б., Курбангалиева Г.В.,
Кадирбеков Е.К.

*ДГП Институт химических наук им. А.Б. Бектурова РГП ЦХТИ МОН РК,
Алматы, Казахстан
E-mail: kkairati@mail.ru*

Изучены каталитические свойства металлов 8 группы, нанесенных на природный цеолит, при дегидрировании смеси легких алканов в восстановительной среде. Установлено, что присутствие воды в системе увеличивает выход олефинов и изученные металлы по активности в реакции дегидрирования смеси легких алканов располагаются в ряд Rh > Pt > Ru > Pd при использовании в качестве носителя γ -Al₂O₃ и Rh > Ru > Pt > Pd в случае модифицированного природного цеолита. Природный цеолит оказывает существенное влияние на каталитические свойства металлов.

Каталитическое дегидрирование углеводородов является одним из основных методов перевода относительно инертной молекулы алканов в более реакционноспособные олефины. Согласно литературным и патентным данным, для получения низших олефинов предпочтительнее дегидрирование без кислорода, чем дегидрирование в его присутствии. Более того, при проведении дегидрирования легких алканов в отсутствие кислорода, образуется второй ценный продукт – водород, который является самым удобным и экологически чистым видом топлива и используется в качестве восстановителя для различных промышленных процессов.

Настоящая работа является частью систематических исследований, направленных на установление закономерностей влияния природы металлов, носителей и различных разбавителей сырья на активность нанесенных катализаторов дегидрирования смеси легких алканов.

Целью настоящей работы является изучение каталитических свойств металлов 8 группы, нанесенных на гамма-окись алюминия, и модифицированный природный цеолит Шанканайского месторождения (Н-ЦШМ, Казахстан) при дегидрировании смеси легких алканов в присутствии водорода и паров воды.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении, температуру изменяли от 400–600 °С. Катализаторы готовили методом пропитки по известной методике. В качестве исходного сырья использовали смесь легких алканов в виде попутного нефтяного газа. Состав сырья (ПБС – пропан бутановой смеси), по данным газовой хроматографии, был следующим: метан ~ 3,7; этан ~20,7; пропан ~46,2; бутан ~10,8; i-бутан ~18,6 %. Скорости подачи исходной смеси составляли 60, 120, 240, 350, 630, 1200 и 2400 ч⁻¹. Объемное соотношение исходное сырье : водород варьировали в пределах 1-20:1, а исходное сырье: водяной пар 1:1-10. Контроль за составами исходной смеси и контактного газа осуществляли хроматографическим методом. Содержание олефинов в контактном газе дополнительно определяли по бромной воде на газоанализаторе. Каталитические активности всех приготовленных катализаторов оценивали по выходу олефинов.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют, что при дегидрировании смеси легких алканов в присутствии водорода на нанесенных Rh, Pt, Ru, Pd/ γ -Al₂O₃ катализаторах в интервале температур 400–480 °С в контактном газе общее содержание олефинов не превышает 2,0 %, только начиная с 500 °С наблюдается его незначительный рост на всех катализаторах. Наибольший выход олефинов составляет 3,8 %, на Pt/ γ -Al₂O₃ и 5,2 % на Ru/ γ -Al₂O₃ при 600 °С. Такие же незначительные выходы наблюдаются на металлах 8 группы, нанесенных на модифицированный цеолит, где максимальный выход олефинов составляет 6,3 % на Pt/H–ЦШМ, но уже при 400 °С. С повышением температуры выход олефинов снижается, это характерно для всех катализаторов данной серии.

Наличие водяного пара в системе способствует повышению суммарного выхода олефинов на изученных катализаторах. Как свидетельствуют экспериментальные данные, в присутствии паров воды при 560 – 580 °С на 1,0 % Rh/ γ -Al₂O₃ и 1,0 % Pt/ γ -Al₂O₃ выход олефинов достигает 18,1 и 16,0 % соответственно. Наличие паров воды существенно сказывается и на реакции, проводимой на модифицированных природных цеолитах. В изученных условиях эксперимента суммарный выход олефинов также растет, при этом более активными при дегидрировании смеси легких алканов являются

родиевые и рутениевые катализаторы. Максимальный выход олефинов наблюдается на 1,0 % Rh/H-ЦШМ и составляет 18,0 % при 500 °С.

Изученные металлы по активности дегидрирования смеси легких алканов располагаются в ряд Rh>Pt>Ru>Pd при использовании в качестве носителя γ -Al₂O₃ и Rh>Ru>Pt>Pd в случае модифицированного природного цеолита. Вода не вступает во взаимодействие с компонентами системы. Действие воды, видимо, связано с образованием пространственно-упорядоченных структур, приводящих к достижению неравновесности реакции.

ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ КАЗАХСТАНА – КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА

Мойса Р.М., Жубанов К.А., Солохина Н.Н., Василина Г.К, Гаджиев Р.А.,
Шарифканова Г.Н.

*НИИ новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фараби,
Алматы, Казахстан
E-mail: rinctm@kazsu.kz*

Изучена ароматизирующая способность декатионированного природного цеолита, модифицированного никелем, нанесенного на глины Нарынкольского и Атырауского месторождений, в реакции превращения н-октана. Показано, что природа матрицы оказывает существенное влияние на выход ароматических углеводородов и глубину превращения исходного н-октана. Выход ароматических углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе, нанесенном на глину Атырауского месторождения, относящейся к кальцитным породам, значительно выше по сравнению с образцом на основе нарынкольской глины, содержащей в основном оксид кремния.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование каталитических свойств модифицированного декатионированного природного цеолита, нанесенного на глины Нарынкольского и Атырауского месторождений, которые резко различаются по количеству оксидов. В то время как глина Атырау относится к кальцитам (51,0 мас. % СаО), в нарынкольской глине преобладает оксид кремния (40,5 мас. % SiO₂).

Исследование процесса превращения н-октана проводили на проточной установке в интервале температур 400-450 °С в атмосфере водорода при скорости подачи сырья 1,0 час⁻¹. Экспериментальные данные представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1. Влияние природы исходной глины на ароматизирующую способность модифицированных никелем цеолитсодержащих катализаторов (5 % Ni/15 % Нцеолит+85 % глина) в реакции превращения н-октана.

$W_{\text{подачи сырья}}=1 \text{ час}^{-1}$; восстановление в токе водорода 2 часа.

№	групповой углеводородный состав	глина Нарынкольского месторождения		глина Атырауского месторождения	
		400 °С	450 °С	400 °С	450 °С
1	парафины	64,9	54,1	50,8	42,1
2	изопарафины	2,5	3,2	4,0	2,5
3	арены	29,5	39,8	42,9	53,4
4	нафтены	2,6	2,4	1,8	1,7
5	олефины	0,6	0,5	0,5	0,4
6	степень конверсии	36	47	50	59

Таблица 2. Влияние рециркуляции сырья на количественный состав продуктов превращения н-октана на модифицированных никелем цеолитсодержащих катализаторах (5 % Ni/15 % Нцеолит+85 % глина).

$W_{\text{подачи сырья}}=1 \text{ час}^{-1}$; температура 450 °С; восстановление в токе водорода 2 часа.

№	групповой углеводородный состав	глина Нарынкольского месторождения		глина Атырауского месторождения	
		I цикл	II цикл	I цикл	II цикл
1	парафины	61,4	6,7	42,1	2,3
2	изопарафины	2,3	5,6	2,5	5,8
3	арены	34,8	84,0	53,4	90,1
4	нафтены	1,2	2,8	1,7	1,3
5	олефины	0,2	0,5	0,4	0,5
6	степень конверсии	38	98	59	97

Согласно данным таблиц 1-2 основным направлением превращения н-октана на модифицированном 5 % Ni цеолитсодержащем катализаторе является процесс ароматизации. В составе жидкого катализата на оптимальном образце (5 % Ni Нцеолит/исходная глина месторождения Атырау) при температуре 450 °С обнаружено 53,4 мас. % ароматических

углеводородов, в том числе бензол, толуол, этилбензол и о-, м-, р-ксилолы, причем наибольшее количество аренов представлено о-ксилолом (22,1 мас.%). Выход изопарафинов не превышает 2,5 мас. %, в составе жидкого катализата присутствуют также незначительные количества нафтеновых и олефиновых углеводородов. При использовании в качестве матрицы глины Нарынокольского месторождения выход аренов снижается на 12 %.

На основании полученных экспериментальных данных по превращению н-октана на модифицированном природном цеолите можно сделать вывод, что катализаторы, синтезированные на основе природных алюмосиликатов, проявляют высокую ароматизирующую способность. Выход ароматических углеводородов и глубина протекания процесса определяются природой матрицы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ ФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

Плаксин Г.В., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А., Талзи В.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: plaksin@incat.okno.ru

Катализаторы типа «твердая» фосфорная кислота широко используются в процессах полимеризации. Обычно их получают из природных кремний содержащих материалов (кизельгур, диатомит) и фосфорной кислоты. Химический состав таких катализаторов включает в себя «свободную» фосфорную кислоту, "активный" носитель, состоящий из фосфатов кремния, и инертную часть носителя. Основными недостатками таких систем являются их низкая эксплуатационная прочность в условиях процесса полимеризации, приводящая к преждевременному разрушению катализатора [1, 2]. Контроль качества фосфорнокислотного катализатора в процессе приготовления и эксплуатации осуществляется, обычно, химическими методами по содержанию "свободного", общего фосфора и гидролизуемости катализатора [3].

Изучен процесс формирования фосфорнокислотных катализаторов на основе синтетического и природного кремнийсодержащего сырья. Показано, что соотношение кристаллических модификаций фосфатов кремния и "свободной" фосфорной кислоты определяется мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$, температурой и временем прокалики катализатора.

Методами ЯМР ^{31}P и рентгенофазного анализа (РФА) установлены корреляции между состоянием фосфора в катализаторе, кристаллической структурой фосфатов и свойствами катализатора. Начальная активность катализатора, определяемая содержанием "свободной" орто- и полифосфорной кислот, коррелирует с интегральной интенсивностью полос поглощения в спектрах ЯМР ^{31}P , имеющих химические сдвиги $\delta = 0$ и $\delta = -(10-12)$ ppm. В процессе работы катализатора "свободная" фосфорная кислота образуется в результате гидролиза "активного" носителя — гидролизуемых фосфатов кремния. Установлено, что "активным" носителем являются кристаллические

пирофосфаты кремния гексагональной и тетраэдрической (по ASTM E 157-70) модификаций. Их содержание определяет стабильность работы фосфорнокислотного катализатора. Пирофосфаты кремния различных кристаллических модификаций идентифицированы в спектре ЯМР ^{31}P полосой поглощения с химическим сдвигом в области $\delta = - (52 - 54)$ ppm. В РФА гексагональная модификация пирофосфата характеризуется набором дифракционных отражений с $d_{\text{hkc}} = 5,91; 3,86; \text{ и } 2,96$ А, а тетрагональная – $3,69; 3,35; 3,26$ А. Линия в ЯМР ^{31}P спектре с $\delta = - (44-45)$ ppm обусловлена наличием в катализаторе ортофосфатов кремния различных кристаллических модификаций ($5\text{SiO}_2:3\text{P}_2\text{O}_5$; $3\text{SiO}_2:2\text{P}_2\text{O}_5$; $2\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$), представляющих инертную часть носителя.

Полученные результаты исследований позволяют, используя данные ЯМР ^{31}P и РФА методов, оптимизировать химический состав каталитической композиции, условия различных стадий её приготовления, а также прогнозировать поведение катализатора в процессах олигомеризации.

Литература

1. Далин М.А. и др. Фосфорнокислотные катализаторы в промышленных процессах переработки низкомолекулярных олефинов. //Серия "Нефтехимия и сланцепереработка". - ЦНИИТЭнефтехим,- М.,- 1978,- с.31.
2. Галимов Ж.Ф. и др. Получение и испытание таблетированного фосфорнокислотного катализатора.//Нефтепереработка и нефтехимия, - 1985.- №1. –с.18-20.
3. F. Cavani, G. Girotti, G. Terzoni. // Applied Catalysis A97,- 1993,-pp.177-196.

ПЕРЕРАБОТКА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖАНАЖОЛ, ОРЕНБУРГСКОЕ И КАРАЧАГАНАК НА КАТАЛИЗАТОРЕ ТИПА ИК-30

Пословина Л.П., Позднякова С.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г.

Научно-инженерный центр "Зеосит" Объединенного института катализа

СО РАН, Новосибирск

E-mail: zeosit@batman.sm.nsc.ru

В работе рассмотрено влияние технологических параметров (температура реакции, скорость подачи сырья, наличие или отсутствие водородсодержащей среды) на селективность превращения прямогонных бензиновых и дизельных фракций сернистых газовых конденсатов на цеолитсодержащем катализаторе типа ИК-30.

Надежное снабжение моторными (дизтопливо и автобензины) топливами многих регионов страны является одной из актуальных задач развития отечественной экономики. Для решения этой задачи в отдаленных регионах, обладающих запасами нефти или газового конденсата, создают малотоннажные установки, позволяющие производить моторные топлива (дизтопливо и автобензины) непосредственно на местах добычи углеводородного сырья. Однако в ряде случаев прямогонные фракции нефтей и газовых конденсатов содержат значительные количества сернистых соединений, что не позволяет непосредственно их использовать в качестве моторного топлива или его компонента и требует их дальнейшей переработки, включающей стадию гидроочистки, что существенно повышает себестоимость продукции.

Одним из процессов, позволяющих производить автобензины из сернистых бензин-лигроиновых фракций, является процесс цеоформинг, основанный на применении катализатора типа ИК-30, содержащего цеолит пентасил, и осуществление которого возможно без применения водородсодержащей среды.

Целью настоящей работы было исследование влияние условий реакции на селективность превращения сернистых дистиллятных фракций на цеолитсодержащем катализаторе цеоформинга ИК-30-1. В качестве сырья использовали прямогонные фракции газовых конденсатов различных месторождений: Оренбургского (фр. 35-160 °С, 1,15 % масс. общей серы), Карачаганак (фр. 45-215 °С, 0,27 % масс. общей серы) и Жанажол (фр. 40-170 °С, 0,32 % масс. общей серы и фр. 170-340 °С, 0,29 % масс. общей серы). Часть основных полученных результатов представлена на рис. 1 и 2.

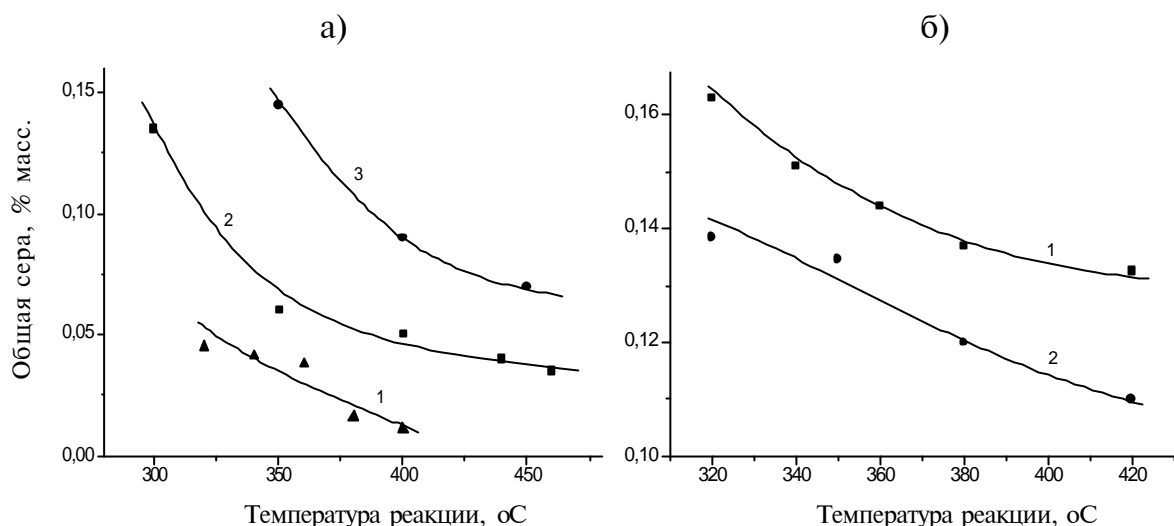


Рис. 1. Влияние температуры реакции на содержание общей серы в жидких катализаторах цеоформинга прямогонных бензиновых (а) и дизельных (б) фракций.

а) 1, 2, 3 – жанажолского (1), оренбургского (2) и карачаганакского (3) газового конденсата;

б) 1, 2 – жанажолского газового конденсата в присутствии водорода (2) и без него (1).

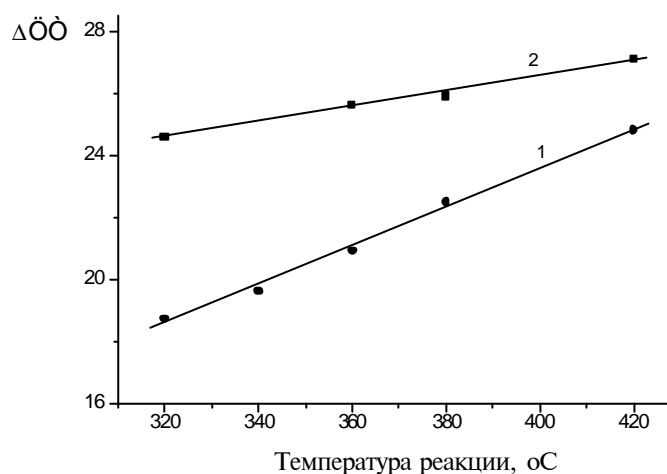


Рис. 2. Влияние температуры реакции на падение цетанового числа (Δ ЦЧ) n-парафинов прямогонной дизельной фракции жанажолского газового конденсата в среде водорода (2) и без него (1).

В целом, в результате проведения работ показано, что глубина обессеривания дистиллятных фракций сернистых газовых конденсатов на катализаторах, содержащих цеолит пентасил, зависит от условий процесса, природы сераорганических соединений сырья и молекулярно-ситового эффекта. Кроме эффекта обессеривания углеводородных фракций, в процессе переработке прямогонных бензинов происходит повышение их октанового числа, а при переработке дизельных фракций – снижение цетанового числа последних.

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА *n*-АЛКАНОВ И ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬВОЛЬФРАМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Туктин Б., Закумбаева Г.Д., Носенко Ю.Г.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

МОН РК, Алматы, Казахстан;

E-mail: orgcat@nursat.kz

В работе изучена гидропереработка *n*-алканов C₆-C₉ и прямогонного бензина на цеолитсодержащих алюмоникельвольфрамовых катализаторах КТ-30. Показано, что при гидропереработке *n*-алканов C₆-C₉ прямогонного бензина протекают реакции гидрокрекинга, гидроизомеризации, ароматизации и алкилирования. Степень гидроконверсии *n*-алканов зависит от длины C-C цепи и условий проведения процесса.

В нефтеперерабатывающей промышленности в качестве катализаторов гидропереработки обычно используются нанесенные никель-молибденовые катализаторы. Цеолитсодержащие катализаторы, синтезированные на основе вольфрама, мало исследованы.

Нами изучена активность катализатора КТ-30 в процессе гидропереработки *n*-алканов C₆-C₉ и прямогонного бензина в лабораторной проточной установке при температуре 320-450 °С, давлении 3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1-4 час⁻¹. Катализаторы готовили пропиткой смеси декатионированного цеолита HZSM-5 и гидроксида алюминия водными растворами солей никеля, вольфрама и др. Катализаторы сульфидировали элементарной серой.

При гидропереработке *n*-алканов на катализаторе КТ-30 в продуктах реакции обнаружены C₄-C₉ изоалканы, C₁-C₉ *n*-алканы и ароматические углеводороды. Было показано, что степень превращения *n*-алканов и направление реакции зависит от их молекулярной массы и условий проведения процесса. С увеличением молекулярной массы *n*-алканов

наблюдается снижение степени конверсии (400 °С) в ряду: н-С₆-С₁₄ (99,0 %) > н-С₇-С₁₆(87,0 %) > н-С₈-С₁₈(82,3 %) > н-С₉-С₂₀(70,6 %).

С ростом температуры процесса от 320 до 450 °С происходит увеличение степени конверсии н-гексана от 61,2 до 99,8 %, н-гептана от 54,3 до 91,4 %, н-октана от 40,0 до 89,0 %, н-нонана от 31,6 до 91,9 %. При повышении температуры значительно увеличивается выход газообразных продуктов, что связано с усилением реакции гидрокрекинга н-алканов. Наибольшее количество газообразных продуктов обнаружено при гидропереработке н-гексана (96,2 %) при 450 °С. Катализатор КТ-30 был также испытан в процессе гидропереработки прямогонного бензина с октановым числом 40. После гидропереработки при 380 °С (Р=3,0 МПа) октановое число исходного прямогонного бензина повысилось на 25,5 пунктов по исследовательскому и 22,2 пункта по моторному методам.

Разработанный катализатор в процессе гидропереработки н-алканов С₆-С₉ прямогонного бензина обладает полифункциональными свойствами: одновременно параллельно и последовательно протекают реакции гидрокрекинга, гидроизомеризации, ароматизации и алкилирования, что позволяет получать высокооктановый экологический чистый бензин.

КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Фархадова Г.Т., Бабаева Ф.А., Мамедова Т.А.

*Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку,
Азербайджан*

E-mail: tarana_aslan@yahoo.com

Путем оптимизации композиции цеолит/матрица синтезированы новые многофункциональные катализаторы для крекинга тяжелого нефтяного сырья, содержащие ультрастабильный цеолит типа У с модулем 30, совмещающие высокую каталитическую активность с пассивирующими и промотирующими свойствами.

Неоспоримым преимуществом и одной из основных тенденций развития каталитического крекинга является возможность вовлечения в процесс тяжелого нефтяного сырья (ТНС) – вакуумных газойлей с высоким концом кипения, мазутов, гудронов и продуктов вторичного происхождения.

Промышленные катализаторы крекинга ТНС должны обладать набором химических (состав, строение активных центров, состояние элементов), физических (пористость структуры, прочность, насыпной вес, фракционный состав, форма гранул) и эксплуатационных (активность, селективность, стоимость, экологичность) свойств, обеспечивающих высокий выход бензина с приемлемым октановым числом, пассивацию вредного действия никеля и ванадия, экологичность производства.

В связи с этим разработку современных катализаторов крекинга ТНС нужно рассматривать как решение многофакторной задачи, в которой научные, технологические и эксплуатационные вопросы находятся в функциональной взаимосвязи.

При создании катализаторов необходимо достижение ряда компромиссов между активностью и стабильностью, химическим составом и стоимостью, пористостью структуры и прочностью, технологией приготовления и доступностью исходных веществ.

При конструировании цеолитсодержащего катализатора крекинга ТНС в данной работе ориентировались на создание оптимальной композиции цеолит – матрица, обеспечивающей максимальный выход бензина при крекировании

вакуумного газойля и смеси вакуумного газойля с мазутом бакинских нефтей, пассивацию никеля и ванадия, снижение выбросов оксидов серы и монооксида углерода.

В качестве цеолитового компонента использовался РЗЭНУ ультрастабильный и НУ ультрастабильный, в качестве наполнителя – мета-каолин, в качестве связующего – алюмосиликатный гель и силиказоль.

Использование цеолита РЗЭНУ ультрастабильного с модулем 30 диктовалось тем, что он обеспечивает активность, селективность и термостабильность катализатора при крекинге ТНС, а отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ обеспечивает приемлемый компромисс между глубиной dealюминирования и активностью. В качестве РЗЭ исследовались La, Zr, Ge, Nd, Pr, Pt, общая сумма которых в составе катализатора составляла не более 3,5 %.

В эволюции матриц промышленных катализаторов крекинга при утяжелении перерабатываемого сырья традиционно применялись активная алюмосиликатная матрица, неактивная матрица на основе силиказоля и активная матрица на основе алюмосоля.

При конструировании катализаторов крекинга ТНС нами в состав композиции катализаторов были включены в разных соотношениях три компонента: аморфный алюмосиликат как высококислотная составляющая, неактивный силиказоль и каолин.

Каолин использовался в качестве наполнителя. Являясь дешевым природным минералом, он, одновременно, легко поддается обогащению, имеет низкое содержание щелочных металлов и высокое содержание оксида алюминия.

Для вовлечения его в состав катализатора он подвергался диспергации до среднего размера частиц менее 1 мкм. Каолин не обладает связующими свойствами, высокое содержание его негативно сказывается на прочности катализатора. Для компенсации потерь прочности применяли высокоэффективное связующее силиказоль.

В ходе экспериментальных исследований было показано, что композиция каолин – алюмосиликат – силиказоль позволяет создать широкопористую матрицу, обладающую низкой коксообразующей способностью.

Для связывания и переноса оксидов серы из регенератора в реактор и пассивации отравляющего действия тяжелых металлов в состав матрицы была введена шпинель $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgO}$) и пирофосфат натрия. Дожиг монооксида

углерода в диоксид достигался включением в состав редкоземельных элементов платины.

Учитывая, что матрица играет важную роль при формировании основных свойств цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) крекинга ТНС, была синтезирована серия матриц и испытана их микроактивность. Оценены расщепляющая и коксообразующая способности и отношение парафин/олефин образцов при крекинге модельного углеводорода n-гептана

Известно, что матрица обеспечивает первичный крекинг относительно крупных углеводородных молекул в составе свежего сырья и способствует значительному увеличению доли “цеолитного” крекинга сырья. На ЦСК, имеющих матрицу с самой низкой активностью, наблюдается максимальный выход газа и кокса при минимальном выходе бензина и легкого циркулирующего газойля. На ЦСК с матрицей средней активности имеет место минимальный выход кокса и газа и значительно более высокий выход бензина и легкого циркулирующего газойля. На ЦСК с максимально активной матрицей значения выходов продуктов находятся в интервале между значениями, полученными для ЦСК с минимальной и средней активностью матрицы. Таким образом видно, что существует оптимальный средний уровень активности матрицы, выше или ниже которого выход ценных продуктов крекинга снижается.

В связи с этим были выбраны оптимальные матрицы, обладающие средним уровнем активности и низкой коксообразующей способностью. На базе их и ультрастабильного цеолита синтезированы образцы ЦСК с содержанием цеолитного компонента 20-25 % мас. При добавлении ZrO_2 активность образцов ЦСК FCC увеличивается, что, вероятно, связано с увеличением L-центров на поверхности катализатора. Содержание пропилена в пропан-пропиленовой фракции находится на уровне 74-87 %. Содержание бутиленов и изо-бутана в бутан-бутиленовой фракции составляют 47-56 % и 39-45 % соответственно, что позволяет рассматривать их как эффективное сырье для нефтехимической промышленности.

РАЗРАБОТКА НОВОГО ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ УТЯЖЕЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ АГКД-400

Целютина М.И., Алиев Р.Р.¹, Резниченко И.Д., Елшин А.И.², Волчатов Л.Г.¹

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск

¹*ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва*

²*ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск*

E-mail: ZamyslovaGP@anhk.yukos.ru

Гидроподготовка сырья (вакуумного дистиллята) на катализаторах нового поколения позволяет значительно повысить эффективность процесса каталитического крекинга. В результате переработки гидрированного сырья на установке каталитического крекинга улучшается качество получаемого бензина, а также значительно повышается активность и стабильность работы цеолитсодержащего катализатора крекинга.

В соответствии с планом перспективного развития ОАО АНХК на НПЗ предусматривается проведение реконструкции установки гидроочистки Л-24/6 с внедрением на одном из блоков процесса гидрирования вакуумного дистиллята – сырья для установки каталитического крекинга ГК-3. Для осуществления данного процесса разработан новый отечественный катализатор АГКД-400, полученный путем пропитки алюмооксидного носителя оптимальной пористой структуры растворами солей кобальта и молибдена и промотированный соединениями фосфора и бора.

Разработана технология гидроочистки смеси вакуумного газойля и бензина замедленного коксования и подобраны оптимальные технологические параметры процесса.

В качестве сырья при проведении испытаний использовали смесь вакуумного газойля (фракция 360 – 560 °С) и бензина процесса замедленного коксования в количестве до 12 %.

Процесс гидроочистки такого сырья исследовали при следующих технологических параметрах: температура 360-390 °С, объемная скорость

подачи сырья 1,0-1,5 ч⁻¹, давление 3,0-5,0 МПа, соотношении ВСГ: сырье 500 н. об./об. сырья.

С целью изучения влияния давления на степень очистки вакуумного газойля от серы были проведены опыты при давлениях 3,0; 4,0; 5,0 МПа, объемной скорости 1,0 -1,5 ч⁻¹ и температуре 370 °С. При V_c - 1,0 ч⁻¹ и при температуре 370 °С в изученном интервале давлений содержание серы во фракции 360-к.к. составляет 0,10 - 0,14 %. При объемной скорости 1,5 ч⁻¹ содержание серы при P-3,0 МПа составляет - 0,22 %, при 4,0 МПа - 0,18 %, а при 5,0 МПа - 0,16 %.

При работе катализатора на вакуумном газойле с к.к. - 520 при температуре 340°С и объемной скорости 0,8 ч⁻¹ содержание серы во фракции 360 - к.к. не превышает 0,10 %, а при температуре 370 °С, объемной скорости 1,5 ч⁻¹ составляет 0,08 %.

Надо также отметить, что катализатор АГКД-400 в изученном интервале давлений 3,0-5,0 МПа, температур 360-390 °С и объемных скоростей 0,8-1,5 ч⁻¹ обладает умеренными крекирующими свойствами: выход жидких продуктов составляет около 98 %. Надо также отметить, что в указанных условиях степень удаления азотистых соединений составляет 35%, а металлов (никель + ванадий) – 40 %.

Сравнительные испытания показали, что новый катализатор как по своим прочностным свойствам, так и по активности значительно превосходит известные отечественные аналоги и не уступает зарубежным, используемым на комплексах Г-43 – 107.

Применение катализатора АГКД-400 в сочетании с форконтактом ФОР-1 при использовании специально разработанной методики осернения обеспечит снижение сернистых соединений до 0,2 % при межрегенерационном цикле не менее двух лет при общем сроке службы не менее 6 лет.

Литература

1. Радченко Е.Д., Нефёдов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия. – 1987. – 224 с.
2. Алиев Р.Р. Ёлшин А.И., Резниченко И.Д. Химия и технология топлив и масел, 2001, №2, с.16-18
3. Патент 2185242 РФ. Ёлшин А.И., Алиев Р.Р. и др.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ NiMo И CoMo НАНОЧАСТИЦ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКНАХ

Шалагина А.Е., Ушаков В.А., Чувилин А.Л., Старцев А.Н., Исмагилов З.Р.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: shalagin@catalysis.nsk.su

NiMo и CoMo наночастицы, локализованные на концах углеродных нановолокон (УНВ), получены разложением метана на биметаллических катализаторах при 500 – 550 °С. Каталитическая активность образующихся систем протестирована в модельной реакции гидронолиза тиофена при 300 °С. Показано, что активность металлических частиц на УНВ сопоставима с активностью высокодисперсных сульфидных катализаторов, нанесенных на Сибунит.

Известно, что при разложении углеводородов и других углеродсодержащих соединений на металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni) и их сплавах происходит образование углеродных нановолокон (УНВ) [1, 2]. Наночастицы металлических катализаторов локализуются на концах углеродных волокон, пространственно разделены и, тем самым, защищены от спекания. Полученные системы могут быть активны в других каталитических процессах.

Целью данной работы является синтез наноразмерных металлических NiMo и CoMo частиц на УНВ, и тестирование их каталитической активности в модельной реакции гидродесульфуризации тиофена (ГДС).

NiMo и CoMo наночастицы, локализованные на концах УНВ получены разложением метана на высокопроцентных Ni-Mo-Al₂O₃ и Co-Mo-Al₂O₃ катализаторах при 550 и 500 °С в течение 2 часов. Исследование структурных и текстурных свойств синтезированных систем методами РФА и низкотемпературной адсорбции азота показало, что УНВ представляют собой турбостратный графитоподобный углерод с удельной поверхностью 97 – 131 м²/г. Методом ПЭМ показано, что металлические частицы размером 20 – 30 нм локализованы на концах углеродных волокон, а диаметры волокон соответствуют размерам каталитических частиц (Рис. 1).

Каталитическая активность NiMo и CoMo наночастиц на УНВ исследована в модельной реакции гидронолиза тиофена при 300 °С и давлении водорода 2 МПа. Показано, что NiMo и CoMo наночастицы,

локализованные на УНВ, являются активными катализаторами гидрообессеривания (Табл. 1). Молярная каталитическая активность наночастиц на УНВ составляет 6 – 47 моль C_4H_4S /моль(Мо+Ni(Co)) \times ч. Активность образца, полученного на катализаторе 85Ni-5Мо-10Al $_2$ O $_3$ сопоставима с активностью высокодисперсного сульфидного катализатора (0.6Ni-4.0Мо)/Сибунит [4].

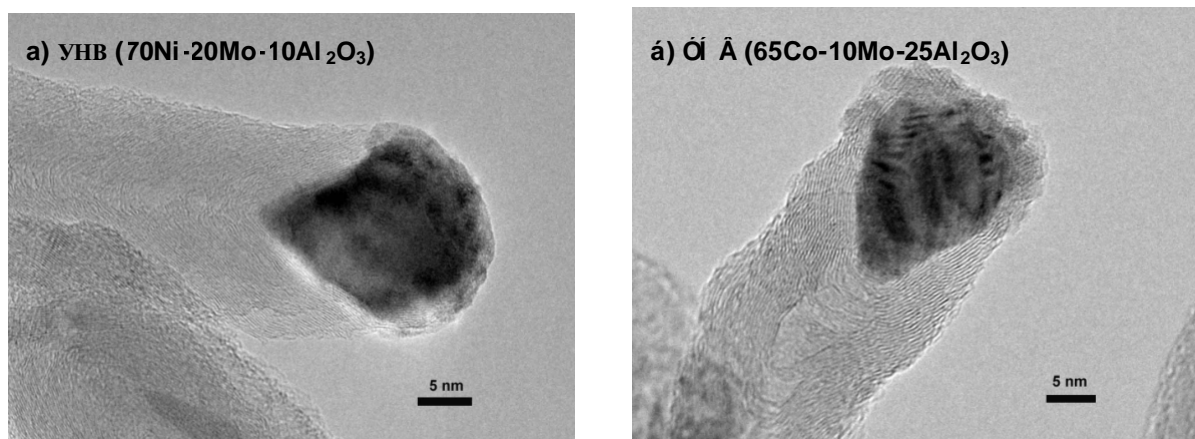


Рис. 1. ПЭМ фотографии металлических частиц на концах УНВ.

Таблица 1. Химический состав катализаторов и стационарная каталитическая активность в реакции гидрогенолиза тиофена при 300 °С.

Катализатор ^а	Состав, вес. %				α^b	МКА	
	Ni (Co)	Мо	Al $_2$ O $_3$	С		Ni(Co) ^в	Ni(Co)+ Мо ^г
УНВ(85Ni-5Мо-10Al $_2$ O $_3$)	5.9	0.4	0.7	93.0	26	50	47
УНВ(70Ni-20Мо-10Al $_2$ O $_3$)	3.8	1.1	0.6	94.5	18	11	10
УНВ(73Co-2Мо-25Al $_2$ O $_3$)	15.2	0.4	5.2	79.2	14	7	7
УНВ(65Co-10Мо-25Al $_2$ O $_3$)	15.5	2.4	6.0	76.1	12	6	6
(0.6Ni-4.0Мо)/Сибунит [4]	0.6	4.0	0	95.4		212	42
(1.1Co-8.0Мо)/Сибунит [4]	1.1	8.0	0	90.9		119	22

^а Число перед символом элемента обозначает содержание металла в исходном катализаторе разложения метана, вес. %;

^б Конверсия тиофена, %;

^в Молярная каталитическая активность, (моль C_4H_4S)/(мольNi(Co) \times ч) [4];

^г Молярная каталитическая активность, (моль C_4H_4S)/(моль(Мо+Ni(Co)) \times ч) [4].

Таким образом, при разложении метана на высокопроцентных Ni(Co)-Мо-Al $_2$ O $_3$ катализаторах происходит образование Ni(Co)-Мо наночастиц размером 20 – 30 нм, локализованных на концах углеродных волокон, которые обладают активностью в реакции гидрогенолиза тиофена. В докладе будут приведены данные по РФА Ni(Co)-Мо нанокатализаторов на

УНВ, ПЭМ, адсорбции азота, а также зависимость ГДС активности от времени реакции.

Данная работа выполнена при поддержке грантов NWO-2001 и INTAS-00413.

Литература

1. [1] De Jong K.P., Geus J.W., Catal. Rev.-Sci. Eng. 42 (2000) 481.
2. [2] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, V.V. Pushkarev, S.V. Cherepanova, A.L. Chuvilin, V.A. Likholobov, Carbon, 41 (2003) 1605.
3. [3] Startsev A.N., Zakharov I.I., Russ. Chem. Rev., 72 (2003) 517.
4. [4] Startsev A.N., Catal. Rev.-Sci. Eng., 37 (1995) 353.

**СУЛЬФОКАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА В
СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА
– РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМИЛА**

Шелпакова Н.А., Юффа А.Я.

Тюменский государственный университет, Тюмень

E-mail: science@utmn.ru

Проведено исследование сопряженного процесса окисления изопропилбензола и разложения гидропероксида кумила в присутствии механической смеси кобальтсодержащего гетерогенного катализатора и сульфокатионита на основе кремнезема. Показана принципиальная возможность осуществления данного процесса в присутствии уксусного ангидрида. Процесс низко селективен по целевым продуктам и имеет высокую селективность превращения субстрата в диметилфенилкарбинол (ДМФК).

Сопряженные процессы позволяют сократить число стадий технологических процессов и уже этим представляют существенный интерес.

Реализованный в промышленности кумольный метод получения фенола и ацетона осуществляется в две стадии: 1 – окисление изопропилбензола (ИПБ) до гидропероксида кумила (ГПК) кислородом воздуха; 2 – сернокислотное разложение ГПК на фенол и ацетон.

Проведение этого процесса в одну стадию в гомогенном варианте ограничивается следующими обстоятельствами: 1) плохой растворимостью соединений переходных металлов – высокоэффективных катализаторов стадии окисления ИПБ; 2) взаимодействием соединений переходных металлов с молекулами фенола с образованием прочных комплексов – неактивных в процессе окисления ИПБ фенолятов; 3) ингибирующим влиянием фенола на протекание процесса окисления ИПБ. Поэтому использовались гетерогенные катализаторы.

В литературе вопросы, касающиеся совмещения обозначенных процессов не нашли широкого освещения, кроме того, имеющиеся данные довольно противоречивы [1, 2].

В данной работе в качестве катализаторов использовались: сульфокатиониты на основе кремнезема, синтезированные методом «поверхностной сборки» в две стадии по методике [3], предусматривающей модифицирование поверхности кремнезема («Силохром С-120») арилхлорсиланом с последующим сульфированием раствором хлорсульфоновой кислоты в хлороформе, и хлорид кобальта, гетерогенизированный на поверхности модифицированного литием кремнезема $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ [4].

Процесс окисления-разложения осуществляли в стеклянном термостатируемом реакторе при температуре 65°C и атмосферном давлении кислорода. Объем реакционной смеси составлял 5 мл, масса навески металлсодержащего катализатора – от 0,01 до 0,1 г, сульфокатионита – 0,005 - 0,05 г. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Концентрацию ГПК определяли иодометрически. В качестве растворителя был предложен уксусный ангидрид, который легко ацилирует фенол, дезактивирующий катализатор процесса окисления, по гидроксильной группе в мягких условиях. Кроме того, было показано, что уксусный ангидрид в процессе окисления ИПБ выступает в роли активатора инициатора. Продуктами окисления системы {ИПБ - уксусный ангидрид} являются, согласно хроматографическим данным: ГПК, ДМФК, ацетофенон, α -метилстирол и следовые количества уксусной кислоты.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость инициированного окисления системы {ИПБ - уксусный ангидрид} зависит от концентрации ГПК в исходном ИПБ и не зависит от концентрации уксусного ангидрида в интервале концентраций 0,21 – 4,3 моль/л. Зависимость скорости окисления от концентрации инициатора носит экстремальный характер. С увеличением концентрации ГПК до 0,5 моль/л скорость окисления возрастает.

При наличии в системе {ИПБ - уксусный ангидрид} $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ скорость окисления резко увеличивается по сравнению с той же системой без катализатора и не изменяется при введении в систему наряду с $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$ сульфокатионита на основе кремнезема. Скорость процесса не зависит от массы последнего.

Анализ хроматографических данных показал, что в ходе сопряженного процесса образуется целая гамма продуктов (ацетон, фенолацетат, о- и п-ацетилфенолы, α -метилстирол, ацетофенон, ДМФК, дикумилпероксид), что несомненно указывает на сложный характер процесса в целом.

Литература

1. Iditou C., Bura M., Alexandrescu C. Eterogenizarea Simultana a reactiilor catalitice de oxidare si heteraliza in procesul Cumene.// J. Revista de chimie. 1984. V.35. №2. P.109-116.
2. Setinek K., Drapakova S., Prokop Z., Oxidation of cumene by molecular oxygen on heterogenized cobalt catalysts.// J. Collection of Czechoslovak Chanical Communicationst. 1986. V. 51. № 9. P. 1958-1963.
3. Бернадюк С.З., Кудрявцев Г.В., Маркин С.В., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства сильно- и слабокислотных катионообменников на основе кремнезема. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1982. № 5. С. 586 – 587.
4. Стахеев А.Ю. Синтез и каталитические свойства закрепленных никелевых катализаторов и их физико-химическое исследование.// Дис. канд. хим. наук. Москва. 1985. 147 с.

ОКСИГЕНИРОВАНИЕ Н-АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) И Cu(II), ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

Шокорова Л.А., Баяхметова Б.Б., Цой В.В, Жубанов. К.А., Чанышева И.С.

*НИИ новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фараби,
Алматы, Казахстан*

E-mail: ludmila_sh@nets.kz

Изучена кинетика жидкофазного окисления н-гексадекана кислородом в присутствии катализаторов на основе комплексов Fe(III) и Cu(II), иммобилизованных на полимерную матрицу поли-2-метил-5-винилпиридин (П) при температуре 343-363 К. Иммобилизация комплексов Fe(III) и Cu(II) позволила проводить процесс окисления н-гексадекана кислородом в водно-органическом растворе. Определены оптимальные условия процесса, изучены кинетические и термодинамические закономерности каталитического окисления н-гексадекана. Показано, что основным продуктом окисления н-гексадекана является метилоктенилкетон при катализе комплексами железа (III) и гексадеканол-2 при катализе комплексами меди(II). Предложен механизм катализа, объясняющий экспериментальные данные.

В данном сообщении на примере реакции н-гексадекана с кислородом продолжено исследование кинетических особенностей жидкофазной каталитической реакции окисления н-алканов. Представлены результаты исследований закономерностей кинетики каталитического процесса окисления н-гексадекана в присутствии комплексов Fe(III) и Cu(II), иммобилизованных на полимерную матрицу поли-2-метил-5-винилпиридин (П). Закрепление комплексов переходных металлов на полимерную матрицу положительно сказалось на активности и стабильности изученных катализаторов не только в органических растворителях, но и в смешанных (водно-органических), что позволило проводить процесс при температуре 343-363 К.

Полученные катализаторы обладают стабильностью и селективностью, позволяя окислить до 30 % н-гексадекана с 70 % селективностью за 20 минут при температуре 75 °С и атмосферном давлении кислорода.

Согласно данным ИК-спектрального, хроматографического и химического анализов основными продуктами окисления н-гексадекана кислородом в зависимости от природы центрального атома являются

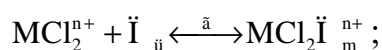
гексадеканол-2 (при катализе комплексами меди) и метилоктенилкетон (при катализе комплексами железа).

Детальное исследование кинетики реакции оксигенирования н-гексадекана в присутствии закрепленных на полимерную матрицу поли-2-метил-5-винилпиридин (П) комплексов Fe(III) и Cu(II) показало, что в зависимости от природы металла, природы лиганда, условий проведения реакции в лимитирующем акте участвуют либо моноядерный, либо биядерный комплекс металла. Для комплексов железа, иммобилизованных на полимерную матрицу поли-2-метил-5-винилпиридин, характерно образование и участие в лимитирующем акте моноядерных комплексов, а для комплексов меди, иммобилизованных на полимерную матрицу поли-2-метил-5-винилпиридин, - как моноядерных, так и биядерных соединений. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица. Кинетические и термодинамические характеристики оксигенирования н-гексадекана (Т-348 К)

Комплекс	k, л/(моль с)	γ , л/моль
(ПМВП)FeCl ₂ ⁺	0,48	-
(ПМВП)FeCl ₃	1,8	1,7 · 10 ²
(ПМВП)FeCl ₂ Br	5,9	-
(ПМВП)CuCl ₂	4,0	6,4 · 10 ³
(ПМВП) ₂ CuCl ₂	3,3 · 10	1,4 · 10 ⁴
(ПМВП) ₂ (CuCl ₂) ₂	5,8 · 10	

где γ - константа равновесия:



M – Fe(III), Cu(II), m = 1,2; n = 1(для Fe) и 0 (для Cu)

Показано, что увеличение концентрации воды до 50 % в системе FeCl₃П-CCl₄-H₂O приводит к повышению скорости оксигенирования н-гексадекана, что позволяет снизить температуру процесса, и как следствие к повышению селективности. Это, по-нашему мнению, связано с изменением конформации макролиганда в присутствии воды, которая обеспечивает благоприятное для кислорода расположение атомов входящих в состав координационного центра, и ускоряет превращение н-гексадекана.

Схема механизма оксигенирования н-гексадекана включает образование и редокс-превращение промежуточного комплекса.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В РАСТВОРАХ Mo-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Симонова М.В.^{1,2}, Жижина Е.Г.², Русских В.В.³, Матвеев К.И.²

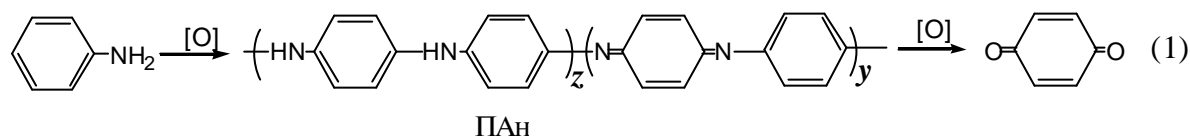
¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

³Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск

E-mail: smv@catalysis.nsk.su

Показано, что Mo-V-фосфорные гетерополикислоты (ГПК-х) могут использоваться как катализаторы окисления анилина в полианилин (ПАН) или 1,4-бензохинон. При комнатной температуре и недостатке ГПК-х более 95 % субстрата окисляется в ПАН. При 90-100 °С и отношении ГПК-х : анилин = 3 субстрат окисляется в 1,4-бензохинон.



Полианилин (ПАН) – электропроводящий полимер используется в химических источниках тока, а также в качестве красителя. Обычно ПАН получают стехиометрическим окислением анилина и его производных (схема 1) такими окислителями, как $S_2O_8^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$ и т.д.

Как правило, некаталитические методы окисления анилинов связаны с большим количеством отходов. Поэтому мы предложили новый каталитический метод окисления анилина и 2-метиланилина кислородом в присутствии растворов Mo-V-фосфорных гетерополикислот состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ (ГПК-х, х - число атомов ванадия в молекуле, х=3-4). Такие растворы применяют в качестве селективных катализаторов парциального окисления кислородом различных органических соединений. Реакции в присутствии ГПК-х обычно проводят в две стадии. На первой из них ГПК-х окисляет субстрат, а на второй стадии после отделения продукта восстановленная ГПК-х окисляется молекулярным кислородом (регенерируется).

В работе исследовано влияние состава ГПК-х, соотношения ГПК-х/анилин, температуры реакции на выход ПАН. Показано, что, варьируя

условия окисления анилина, в присутствии ГПК-х можно получить либо ПАН, либо (при избытке окислителя) 1,4-бензохинон.

Максимальный выход ПАН (95 % в расчете на исходный анилин) был достигнут при комнатной температуре и мольном отношении ГПК-3/анилин=0.67. Показано, что полученный продукт окисляется в 1,4-бензохинон в трехкратном избытке ГПК-3 при температурах выше 70 °С. Если анилин сразу вводить в избыток ГПК-х при высокой температуре, то основным продуктом является 1,4-бензохинон. Аналогичные зависимости были получены при окислении 2-метиланилина.

Показано (ИК-спектроскопия, химический анализ), что полученные нами образцы полианилинов в микроколичествах содержат компоненты ГПК-х. Из литературы известно, что различные допирования ПАН приводят к увеличению его проводящих свойств, поэтому мы полагаем, что синтезированные нами материалы являются модифицированными по сравнению с ПАН полученными некаталитически. В настоящее время проводятся комплексные исследования свойств этих полимеров.

Симонова М.В. выражает благодарность Международному благотворительному научному фонду им. К.И. Замараева за поддержку работы.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Юнусов М.П., Алиев Х.М.¹, Молодоженюк Т.Б., Джалалова Ш.Б.

Узбекский научно-исследовательский химико-технологический институт

им. А.С. Султанова, Ташкент, Узбекистан

¹*Ферганский нефтеперерабатывающий завод, Фергана, Узбекистан*

E-mail: myunusov_uz@rambler.ru

Изучен генезис кислотных свойств Ni-Mo катализаторов на различных образцах алюмокаолинового носителя и их влияние на процесс гидрогенолиза тиофена.

Методом электронной спектроскопии диффузного отражения адсорбированных молекул-индикаторов определены кислотные свойства катализаторов гидроочистки и их изменение под воздействием компонентов реакционной среды. Результаты исследования образцов катализатора на модифицированном алюмокаолиновом носителе кислотами приведены в табл. 1.

Таблица. 1. Кислотные свойства Ni-Mo катализаторов

Модификатор Носителя	Концентрация кислотных центров с различными значениями рK _a , ммоль/г						
	Оксидная форма			Восстановленная форма		После десорбции тиофена при 370 °С	
	<-4	-4 ÷ -1	-1 ÷ 2	-1 ÷ 2	2 ÷ 4	-1 ÷ 2	2 ÷ 4
-	0,01	0,03	0,15	0,003	0,06	0,006	0,09
HNO ₃	0,03	0,06	0,09	0,004	0,04	0,009	0,09
H ₃ PO ₄	0,02	0,11	0,24	0,15	0,09	0,05	0,14
HNO ₃ + H ₃ BO ₃	0,001	0,13	0,05	0,09	0,07	0,08	0,11

Продукты термодесорбции тиофена с поверхности катализатора на не модифицированном носителе проявляются в виде трех максимумов при 250, 350-400 и выше 700 °С, соответствующих различным формам взаимодействия адсорбата с активными центрами на энергетически неоднородной поверхности катализатора. Газохроматографический анализ

газов термодесорбции показал, что первому пику термограммы соответствует десорбции физически адсорбированного тиофена, второму - тиофен и продукты его гидрогенолиза, а третьему - преимущественно H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 . То есть при 700 °С происходит резкое качественное изменение состава продуктов реакции, обусловленное изменением механизма протекания процесса. Сравнение полученных результатов с данными по изменению силы и концентрации кислотных центров в процессе адсорбции и термодесорбции тиофена показывает, что с поверхности всех изученных образцов при температуре до 250 °С десорбируется тиофен, адсорбированный на слабых кислотных центрах с $pK_a > 2$. В интервале 300–400 °С с кислотных центров средней силы удаляются тиофен, бутен и более легкие углеводороды. Сильные кислотные центры не освобождаются полностью даже при высоких температурах. Сопоставлена активность и селективность катализаторов в реакции гидрогенолиза тиофена, определенная на проточной микрокаталитической установке при атмосферном давлении в токе H_2 . Активность и селективность изученных катализаторов, рассчитанные по результатам хроматографического анализа, представлены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты испытания каталитических свойств Ni-Mo катализаторов на модифицированных носителях.

Модифи- катор носителя	Активность, %		Селективность, %					
	300 °С	400 °С	350°С			400°С		
			ΣC_2+C_3	n-C ₄ H ₁₀	C _n H _{2n}	ΣC_2+C_3	n-C ₄ H ₁₀	C _n H _{2n}
-	35,3	46,3	0,5	35,0	51,1	10,3	62,3	19,7
HNO ₃	33,7	44,8	1,4	41,2	46,7	15,4	60,3	22,4
H ₃ PO ₄	40,2	53,8	2,8	39,5	53,1	11,2	58,4	20,2
HNO ₃ +H ₃ BO ₃	48,8	68,3	0,05	43,4	52,2	0,7	70,3	23,4

Установлено, что модифицирование алюмокаолинового носителя азотной или фосфорной кислотой, увеличивая концентрацию сильных кислотных центров на поверхности катализаторов в оксидной форме, повышает их крекирующие свойства. Кислотные центры средней силы, формирующиеся при совместном модифицировании азотной и борной кислотами, способствуют росту конверсии тиофена и гидрирующей функции катализатора, одновременно подавляя его крекирующую способность.

ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА (II)

Барабанов А.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: *barabanov@catalysis.nsk.su*

Недавно появились сообщения о новых катализаторах полимеризации этилена на основе 2,6-бис(имино)пиридиновых комплексов железа (II) [1, 2]. Эти катализаторы в сочетании с различными алюминийорганическими активаторами (метилалюмооксан (MAO), триалкилы алюминия [3, 4]) обладают высокой активностью в полимеризации этилена, сравнимой с активностью металлоценовых катализаторов. Хотя в последние годы эти системы активно исследовались, в литературе отсутствуют для них данные о числе активных центров (C_p) и константах скорости роста (K_p).

В настоящей работе с помощью метода ингибирования полимеризации с применением ^{14}CO были определены значения C_p и K_p при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе LFeCl_2 (L: 2,6-(2,6-(Me) $_2$ C $_6$ H $_3$ N=CMe) $_2$ C $_5$ H $_3$ N) с использованием MAO и $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ в качестве сокатализаторов. Для обеих систем зависимость скорости полимеризации имеет резко нестационарный характер: начальная скорость является высокой ($0.8\text{--}1.5 \cdot 10^3$ кг/моль $_{\text{Fe}} \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ при 35 °C), однако быстро снижается (в ≈ 10 раз за 10 минут). Значения C_p на начальной стадии полимеризации составляют 8 и 41 % от общего содержания комплекса железа для катализаторов $\text{LFeCl}_2\text{--MAO}$ и $\text{LFeCl}_2\text{--Al}(\text{i-Bu})_3$, соответственно, затем снижаются в 1.5–2 раза за 9 минут. Константы скорости роста также снижаются с $5 \cdot 10^4$ до $1.5 \cdot 10^4$ л/(моль \cdot с) ($\text{LFeCl}_2\text{--MAO}$) и с $2.6 \cdot 10^4$ до $0.82 \cdot 10^4$ л/(моль \cdot с) ($\text{LFeCl}_2\text{--Al}(\text{i-Bu})_3$) за 9 минут полимеризации. Также получены данные о влиянии времени полимеризации на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение получаемого полиэтилена [5]. В целом, результаты позволяют полагать сложный полицентровый механизм

полимеризации этилена на гомогенном катализаторе на основе комплекса LFeCl_2 .

Литература

1. G. J. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849
2. B. L. Small, M. Brookhart, A. M. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049
3. K. R. Kumar, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *210*, 1513
4. [4] E.P. Talsi, D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V. N. Zudin, V. N. Panchenko, V.A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1816
5. A.A. Barabanov, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov, N.V. Semikolenova, L.G. Echevskaja, M.A. Matsko, *Macromol. Chem. Phys.*, *in press*

ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ БИС-ИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ БРОМИДА НИКЕЛЯ И БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА

Иванчева Н.И., Бадаев В.К., Хайкин С.Я., Рогозин Д.Г., Иванчев С.С.

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

E-mail: Ivanchev@SM2270.spb.edu

Изучены кинетические особенности полимеризации этилена на активированных метилалюмоксаном двухкомпонентных гетеробиметаллических каталитических системах на основе 2,6-бис(имино)пиридильных комплексов дихлорида железа с заместителями R в орто-положении арильной группы ($R_1 = \text{циклогексил}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$ (I); $R_1 = R_2 = \text{iPr}$, $R_3 = \text{H}$ (II)) и 1,2-бис(имино)аценафтильных комплексов дибромида никеля с заместителями в орто-положении арильной группы ($R_1 = \text{циклогексил}$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$ (III); $R_1 = R_2 = \text{Me}$, $R_3 = \text{H}$ (IV)) при различных соотношениях компонентов и температуре 50-70 °C. Подтверждена совместимость используемых компонентов при работе в одном реакторе и показана возможность их эффективного использования для получения полиэтилена с приемлемыми скоростями, различной ММ и короткоцепочечной разветвленностью. Выявлено, что оптимальными структурами компонентов бинарной каталитической системы, сохраняющими высокую активность, разветвленность и молекулярные характеристики полиэтиленов, являются бис(имино)пиридин дихлорида железа с алкильным заместителем в арильной группе (II) и бис(имино)аценафтил дибромида никеля с циклоалифатическим заместителем в арильной группе (III).

Рассмотрены особенности полимеризации этилена с использованием нанесенных различными способами комплексов I и II на силикагель марки Davison-952. Скорость полимеризации, ММ и разветвленность образующегося ПЭ зависят от способа и порядка нанесения каталитических комплексов.

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЕМ ВИНИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ «ОСЦИЛЛИРУЮЩИХ» КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Лебедев А.Ю., Воскобойников А.З.

Химический факультет Московского государственного университета

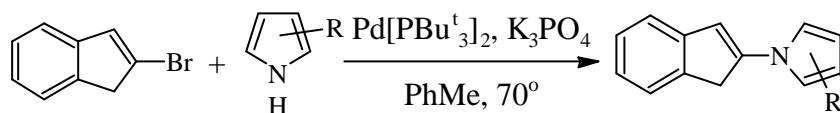
им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: artirm@mail.ru

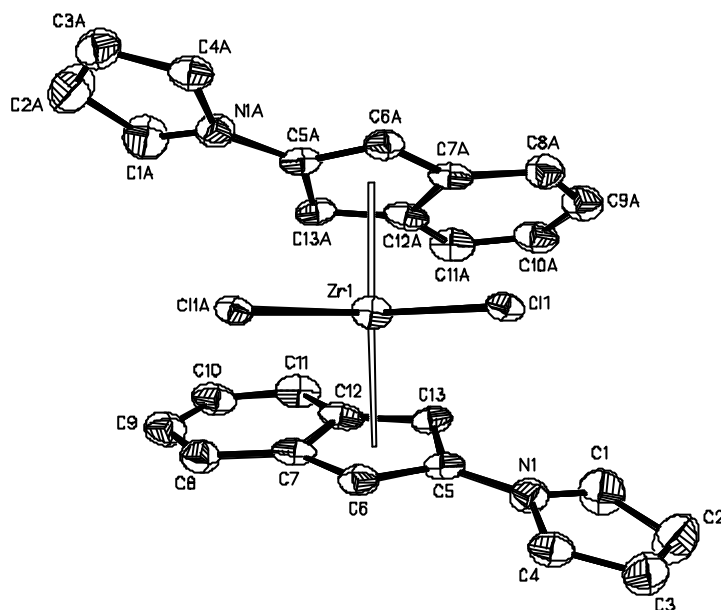
Разработан новый подход к синтезу N-винилазолов, заключающийся в катализируемом комплексами палладия взаимодействии винилгалогенидов с азолами (замещенные пирролы, индолы, карбазол). С помощью этого подхода удалось синтезировать ранее недоступные 2-(N-азолил)индены. На основе этих соединений были получены комплексы циркония, являющиеся новой разновидностью осциллирующих катализаторов полимеризации олефинов. Проведены предварительные исследования их каталитической активности.

Из литературы известно [1], что введение донорных заместителей непосредственно в Cr-кольцо существенно увеличивает активность соответствующих катализаторов. Одним из наиболее эффективных доноров электронной плотности является неподеленная пара. Однако, из-за возможной координации с катионоидной частицей, являющейся истинным катализатором, наличие неподеленных пар в структуре катализатора нежелательно. Компромиссом между донорными свойствами и способностью к нежелательной координации может стать включение неподеленной пары в π -систему гетероцикла. Однако, существующие методы синтеза N-винилазолов [2] принципиально не позволяют получать продукты с циклической двойной связью.

Для введения пиррольного фрагмента, связанного через атом азота во второе положение инденильного фрагмента, нами был разработан оригинальный подход, включающий образование винилазолов в результате палладий-катализируемой реакции винилгалогенидов с азолами. Оказалось, что правильный выбор основания (не слишком слабого, но и не слишком сильного) является ключом к успешному синтезу целевых продуктов.



Полученные лиганды были использованы в синтезе бис-инденильных комплексов циркония и гафния. Три комплекса этого типа были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.



Полученные соединения в присутствии сокатализатора (MAO) проявляют высокую каталитическую активность в полимеризации этилена, пропилена и сополимеризации этилена с октен-1.

Литература

1. Ewen, J. A.; Elder, M. J.; Jones, R. L.; Rheingold, A. L.; Liabe-Sands, L. M.; Sommer, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**; *123*(20); 4763.
2. а) Трофимов, Б. А.; Михалева, А. И., Морозова, Л. В. *Успехи химии*, **1985**, *54*, 1034.
б) Tzalic, D.; Koradin, C.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*,

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ЦИГЛЕРА – НАТТА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Микенас Т.Б., Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Никитин В.Е., Захаров В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: Mikenas@catalysis.nsk.su

В Институте катализа СО РАН разработан широкий набор высокоактивных нанесенных катализаторов суспензионной полимеризации этилена, отличающихся размером частиц (5-30 мкм) и составом активного компонента катализатора. Методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и ИК-спектроскопии изучено влияние состава активного компонента этих катализаторов на молекулярные характеристики ПЭ.

Показана возможность широкого варьирования молекулярной массы и ММР ПЭ при изменении содержания титана в катализаторах, при введении специальных модифицирующих добавок в состав ТМК, а также при замене соединений титана на соединения ванадия.

Разработанные катализаторы позволяют получать широкий марочный ассортимент ПЭ.

Высокоактивные нанесенные катализаторы циглеровского типа, в частности титанмагниевые катализаторы ($TiCl_4/MgCl_2 + AlR_3$), с 70-х годов прошлого века нашли широкое применение в мировом производстве полиолефинов. В настоящее время более 50 % всего полиэтилена получают на титанмагниевых катализаторах (ТМК). Титанмагниевые катализаторы позволяют получать широкий марочный ассортимент ПЭ за счет регулирования состава катализатора (введение модифицирующих добавок) и условий полимеризации (использование водорода в качестве регулятора молекулярной массы, сополимеризация с α -олефинами для регулирования плотности ПЭ и двухстадийная полимеризация для получения ПЭ с бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР).

В настоящей работе нанесенные титан- и ванадиймагниевые катализаторы получали согласно [1] нанесением активного компонента (соединения титана или ванадия) и модифицированных добавок на носитель – высокодисперсный хлорид магния с заданной морфологией, полученный хлорированием магнийорганического соединения состава $Mg_2Ph_4Cl_2 \cdot nD$.

Синтезированные по этому способу нанесенные титанмагниевые и ванадиймагниевые катализаторы имеют улучшенную морфологию, высокую

и стационарную активность при температурах полимеризации 70-90 °С, позволяют получать полимер с различным размером частиц в области от 100 до 500 микрон, узким распределением частиц по размерам (величина $SPAN < 0.8$) и с высоким насыпным весом (> 0.35 г/мл).

Варьирование состава катализатора и условий полимеризации позволяют регулировать молекулярную массу от сверхвысокой (10^6 кг/моль) до очень низкой (10^3 кг/моль), а также регулировать ММР ПЭ от узкого ($M_w/M_n = 3-5$, литьевые марки ПЭ) до широкого ($M_w/M_n = 25-30$, трубные марки ПЭ).

Методом ГПХ были исследованы полимеры, полученные на высокоактивных титан- и ванадиймагниевого катализаторах (ВМК), и получены данные о характере ММР ПЭ. Было найдено, что на ВМК получается ПЭ с широким бимодальным ММР; титанмагниевого катализаторы позволяют получать ПЭ только с узким и средним унимодальным ММР.

При полимеризации этилена на ВМК изучено влияние водорода, используемого в качестве эффективного переносчика полимерной цепи, на ММР ПЭ. Показано, что увеличение концентрации водорода приводит к значительному уширению молекулярно-массового распределения ПЭ вследствие сдвига низкомолекулярного пика на кривой ММР. В то же самое время высокомолекулярное плечо сохраняет одно и то же положение на кривой ММР при различной концентрации водорода. Это означает, что часть активных центров в ВМК не принимают участия в реакции переноса цепи с водородом.

С использованием данных ММР ПЭ рассчитаны константы реакции переноса цепи с водородом.

Литература

1. Патент РФ № 2064836 С1, 1996.

ДИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ Ni(0), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КООРДИНАЦИОННОГО СВЯЗЫВАНИЯ

Муншиева М.К., Тагиев Д.Б., Абдуллаева Ф.А.

*Институт химических проблем Национальной Академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан*

E-mail: chem@dcacs.ab.az

Синтезирован гетерогенизированный металлокомплекс нульвалентного никеля лигандным обменом между трифенилфосфиновым и гексаэтилтриамидофосфиновым комплексами Ni(0) и химически модифицированным носителем – кремнеземом, содержащим комплексообразующую группировку – N(PR₂)₂, где R = C₆H₅ или –N(C₂H₅)₂. Исследована его каталитическая активность в олигомеризации этилена.

Гетерогенизированные комплексы переходных металлов, обладая важнейшими свойствами гомогенных катализаторов – высокой активностью и селективностью процессов в мягких условиях, характеризуются повышенной стабильностью и технологичностью, что отличает гетерогенные системы.

Гетерогенизированные комплексы Ni(0) получали лигандным обменом между трифенилфосфиновым и гексаэтилтриамидофосфиновым комплексами Ni(0) и химически модифицированным носителем – силихромом С-120, содержащим на поверхности два типа комплексообразующих центров: –NH₂ и N(PR₂)₂, либо исключительно N(PR₂)₂ – группы, где R=C₆H₅ или –N(C₂H₅)₂. Эти комплексы, активированные AlEt₂Cl, были исследованы в олигомеризации этилена. В сопоставимых условиях в этой реакции изучались также их гомогенные аналоги.

Установлены существенные отличия в производительности и селективности процесса олигомеризации для катализаторов различных типов. Наибольшую начальную активность (11-13 кмоль C₂H₄/моль Ni мин) обнаружил гомогенный катализатор. Однако такую активность он проявляет первые 10-15 мин работы, резко снижая ее к концу первого часа. В то же

время гетерогенизированный образец спустя час работы практически полностью сохранил начальную активность.

Исследования показали, что гетерогенизированные образцы характеризуются более высоким содержанием бутенов в катализаторе, достигающим до 98 мас. %. Установлено, что различные факторы (давление, температура, мольное отношение Al/Ni) оказывают существенное влияние на активность гетерогенизированного комплекса никеля (0), селективность же процесса от этих факторов практически не зависит.

Литература

1. Муншиева М.К. «Гетерогенизация фосфиновых комплексов никеля (0) и изучение их каталитической активности в олигомеризации этилена» // Азерб. хим. журн. 1999. №2.С.104.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГОМОГЕННЫХ
МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ СИСТЕМ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ И
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$
МЕТОДАМИ UV/vis И ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

Панченко В.Н., Захаров В.А., Паукштис Е.А., Позименко В.А.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

¹*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: Panchenko@catalysis.nsk.su

Методами ИК и UV/vis спектроскопии изучены процессы формирования гомогенных металлоценовых систем $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (I) и нанесенных катализаторов $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, активированных $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (II). Показано, что активными центрами исследуемых систем являются гетероядерные комплексы циркония $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Zr}-\mu\text{-(R)}_2\text{Al}(\text{i-Bu})_2]^+$. Изучено влияние $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ на активность катализаторов (I) и (II) в полимеризации этилена. Показано, что максимальная активность для катализатора (I) наблюдается при $[\text{Al}(\text{i-Bu})_3]/[\text{Zr}]$ равном 240-360 и для катализатора (II) при $[\text{Al}(\text{i-Bu})_3]/[\text{Zr}]$ равном 500-2000.

В последние десять лет в литературе интенсивно исследуются гомогенные системы (ГМЦК) металлоцен-метилалюмоксан (MAO). Эти системы проявляют высокую активность в полимеризации и сополимеризации этилена с α -олефинами и позволяют получать полимеры с заданной молекулярной структурой. Вместе с тем наибольший интерес с практической точки зрения представляют нанесенные металлоценовые катализаторы (НМЦК), т.к. гомогенные катализаторы не могут быть использованы в наиболее современных и производительных процессах полимеризации из-за неудовлетворительной морфологии получаемого полимера. Одним из наиболее распространенных подходов к синтезу НМЦК является использование в качестве носителя силикагеля, модифицированного MAO (SiO_2/MAO). Имеется большое число работ, в которых для активации катализаторов $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{L}_2\text{ZrCl}_2$ используют сокатализатор $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (ТИБА). Однако механизм активации остается пока неясным.

В настоящей работе методами ИК и UV/vis спектроскопии изучен процесс формирования активных центров гомогенных систем: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (I) в толуоле и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (II) в гептане. Показано, что

мольное отношение MAO/Zr в системе (I) влияет на состав образующихся соединений циркония. При мольных отношениях MAO/Zr < 40 происходит образование соединения Me₂Si(Ind)₂ZrCl(Me) (A). При этом наблюдается гипсохромный сдвиг полос переноса заряда (ППЗ) в UV/vis спектре (446→409 нм). При увеличении мольного отношения происходит образование катионных частиц: MAO/Zr < 200 – моноядерный комплекс циркония [Me₂Si(Ind)₂ZrMe]⁺ (B), MAO/Zr > 1000 – гетероядерный комплекс циркония [Me₂Si(Ind)₂Zr-μ-(Me)₂AlMe₂]⁺ (C). Процессы катионизации сопровождается батохромным сдвигом ППЗ: 409 нм (A)→456 нм (B)→496 нм (C). На основании данных полимеризации этилена был сделан вывод о том, что предшественниками АЦ являются соединения циркония (C).

Исследование системы (II) показало, что при введении ТИБА происходит образование двух соединений циркония, которые характеризуются в UV/vis спектре ППЗ 385 (D) и 496 нм (E). На основании данных ИКС был сделан вывод о том, что в системе (II) образуются гетероядерные соединения циркония. Было изучено влияние мольного отношения ТИБА/Zr при низком мольном отношении MAO/Zr (100) на активность в полимеризации этилена. Показано, что максимальная активность наблюдается при мольном отношении ТИБА/Zr 240-300. На основании данных UV/vis спектроскопии был сделан вывод о том, что это связано с концентрацией и типом образующихся соединений циркония.

Методами UV/vis и DRIFT спектроскопии были изучены поверхностные соединения циркония, образующиеся при взаимодействии цирконоцена Me₂Si(Ind)₂ZrX₂ (X=Cl, Me) с носителем SiO₂/MAO. Также был изучен процесс активации катализаторов ТИБА. Показано, что катионы циркония (B) и соединения циркония неизвестного состава образуются при взаимодействии Me₂Si(Ind)₂ZrMe₂ с носителем SiO₂/MAO. Соотношение между этими соединениями зависит от содержания циркония в катализаторе. Согласно данным DRIFTS эти соединения не содержат Zr-Me связей. Сделано предположение, что при активации катализатора ТИБА происходит алкилирование цирконоцена с образованием гетероядерных катионных структур [Me₂Si(Ind)₂Zr-μ-(R)₂Al(i-Bu)₂]⁺, аналогичных структурам (E), наблюдаемым в гомогенной системе (II).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ ДОНОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ В ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Ц-Н: ВЛИЯНИЕ $TiCl_4$ И СОКАТАЛИЗАТОРА

Потапов А.Г., Букатов Г.Д., Захаров В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: potapov@catalysis.ru

Методом ИК спектроскопии диффузного отражения исследовано состояние внутренних доноров в титан-магниево катализаторах стереоспецифической полимеризации пропилена. Установлено, что ИК спектры карбонильных групп внутренних доноров могут быть представлены в виде суперпозиции нескольких полос поглощения, характеризующих комплексы доноров на поверхности носителя $MgCl_2$. В рамках этой модели рассчитано количество индивидуальных комплексов ЭБ и ДБФ на поверхности $MgCl_2$. Найдено, что ЭБ образует три основных типа комплексов на поверхности носителя. В случае ДБФ преобладает один из комплексов. Содержание ЭБ и ДБФ на поверхности носителя снижается в присутствии $TiCl_4$. $TiCl_4$ влияет на распределение комплексов ЭБ, но не ДБФ. Для катализаторов $TiCl_4/ЭБ/MgCl_2$ и $TiCl_4/ДБФ/MgCl_2$ предложена модель распределения $TiCl_4$ на поверхности носителя. Показано, что наиболее слабые комплексы внутренних доноров предпочтительно удаляются при взаимодействии с алюминийорганическим сокатализатором.

Внутренний донор является важным компонентом, ответственным за стереоспецифичность нанесённых катализаторов Циглера-Натта полимеризации пропилена [1]. Ранее было показано, что внутренний донор связывается с носителем $MgCl_2$ и не взаимодействует с адсорбированным $TiCl_4$ [2,3]. Полагается, что внутренний донор блокирует на поверхности носителя центры, которые, при адсорбции на них $TiCl_4$, образуют предшественники нестереоспецифических активных центров [4]. Также было предположено, что, адсорбируясь на поверхности носителя, внутренний донор может переводить нестереоспецифические активные центры в стереоспецифические [5]. Ряд теоретических исследований выполнен с целью установления роли внутреннего донора в катализаторах Циглера-Натта [6], но только ограниченные экспериментальные данные сообщали о распределении внутреннего донора на поверхности носителя. Так методом ЯМР ^{13}C CP-MAS показано, что внутренние доноры (ЭБ и ди-изобутилфталат) адсорбируются на разных центрах поверхности носителя $MgCl_2$ [7].

ИК спектроскопия диффузного отражения является одним из самых полезных методов в изучении различных поверхностных соединений в твёрдых катализаторах. Этот метод может быть применён для изучения состояния внутреннего донора на поверхности катализатора, т.к. полосы поглощения карбонильных групп чувствительны к способу координации. Обычно, спектры поглощения карбонильных групп внутреннего донора имеют несимметричную форму как следствие различных комплексов донора, сосуществующих на поверхности катализатора.^[8] В нашей работе были исследованы образцы, полученные взаимодействием внутренних доноров (этилбензоат – ЭБ, дибудилфталат – ДБФ) и $TiCl_4$ с высокодисперсным $MgCl_2$ и $Mg(OEt)_2$. Была выбрана модель для разложения спектра поглощения карбонильных групп на несколько компонент от индивидуальных поверхностных комплексов внутренних доноров, по-видимому, с 3-, 4- и 5-ти координированными ионами Mg носителя. В рамках предложенной модели была получена количественная информация о содержании различных комплексов ЭБ и ДБФ. Найдено, что в присутствии $TiCl_4$ ЭБ адсорбируется на 4-х координированных ионах Mg, и $TiCl_4$ не влияет на распределение комплексов ДБФ. Очевидная конкуренция внутренних доноров и $TiCl_4$ за одни и те же центры адсорбции позволила установить распределение $TiCl_4$ на разных ионах Mg. Полученная экспериментальная информация полезна как для понимания различия свойств катализаторов, содержащих ЭБ и ДБФ, так и развития более эффективных каталитических систем. Исследовано влияние сокатализатора $AlEt_3$ на распределение внутренних доноров.

Литература

1. E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, L. Noristi, L. Resconi, in: E.P. Moore, Jr. (Ed.), *Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Applications*, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1996, Ch. 2.
2. S.A. Sergeev, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov, E.M. Moroz, *Makromol. Chem.* 184 (1983) 2421.
3. M. Terano, M. Saito, T. Kataoka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 13 (1992) 103.
4. V. Busico, P. Corradini, A. Ferraro, A. Proto, *Makromol. Chem.* 187 (1986) 1125.
5. G.D. Bukatov, V.A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* 202 (2001) 2003.
6. A. Correa, G. Talarico, G. Morini, L. Cavallo, in: M. Terano (Ed.), *Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts*, Sankeisha.Co., Ltd, Nagoya, 2004, 44.
7. P. Sormunen, T. Hjertberg, E. Iiskola, *Makromol. Chem.* 191 (1990) 2663.
8. G.G. Arzoumanidis, N.M. Karayannis, *Appl. Catal.* 76 (1991) 221.

ГОМО - И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА С α-ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ришина Л.А., Галашина Н.М., Недорезова П.М.,
Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Клейнер В.И.¹

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

Исследованы процессы полимеризации и сополимеризации винилциклогексана (ВЦГ) с α-олефинами в присутствии ряда гетерогенных и гомогенных металлоценовых каталитических систем нового поколения, а также изучены свойства полученных продуктов. Использовали гетерогенные катализаторы: α-TiCl₃ и титаномагнийевый катализатор TiCl₄/MgCl₂/дибутилфталат (ТМК), а также гомогенные комплексы на основе анса-металлоценов (МЦ) с различным типом симметрии: C₁-симметрии: Me₂C(3-Me-Cp)(Flu)ZrCl₂ (МЦ-1), C₂- симметрии: *рац*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ (МЦ-3), *рац*-(CH₂)₂Ind₂ZrCl₂ (МЦ-4), *рац*-Me₂SiInd₂ZrCl₂ (МЦ-5), *рац*- Me₂CInd₂ZrCl₂ (МЦ-7), C_s-симметрии: Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ (МЦ-2), Me₂CCpFluZrCl₂ (МЦ-6). Показано, что применение каталитических систем на основе ТМК и МЦ в полимеризации и сополимеризации ВЦГ с α-олефинами, позволяет с высокой эффективностью получать как кристаллические, так и аморфные полимеры с различными молекулярно-массовыми характеристиками.

Изотактический поливинилциклогексан (ПВЦГ) обладает такими ценными свойствами, как высокая температура плавления, термостабильность и хорошие диэлектрические характеристики. Традиционно ПВЦГ получают полимеризацией ВЦГ на катализаторах Циглера-Натта. Открытие нанесенных ТМК и гомогенных МЦ позволило существенно повысить эффективность этого процесса. Показано, что активность исследованных катализаторов в полимеризации ВЦГ увеличивается в ряду: α-TiCl₃ < ТМК < МЦ. Максимальной активностью, в ~400 раз превышающей активность α-TiCl₃, обладают МЦ C₂-симметрии с незамещенными бисинденильными лигандами: (МЦ-5, МЦ-4, МЦ-7).

ПВЦГ, полученный на гетерогенных каталитических системах, является твердым аморфно-кристаллическим продуктом. Свойства полимеров, синтезированных на гомогенных системах, кардинально различаются в зависимости от типа используемого МЦ. В присутствии МЦ C₂-симметрии

были получены кристаллические порошкообразные вещества, в то время как при использовании МЦ

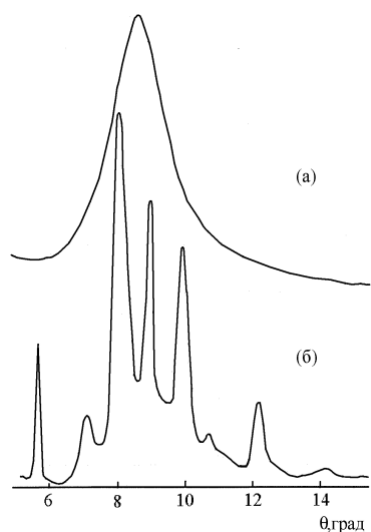


Рис. 1. ПВЦГ, синтезированный на МЦ-2 (а) и на МЦ-3 (б)

C_1 - и C_5 - симметрии - аморфные вязкие продукты (рис.1.). В ИК-спектрах полимеров, синтезированных как на ТМК, так и на МЦ C_1 и C_2 -симметрии, присутствует полоса 952 см^{-1} , характеризующая изотактическое присоединение звеньев ВЦГ. Полосы 748 см^{-1} и 929 см^{-1} (1178 см^{-1}), типичные для ПВЦГ, полученного на катионных катализаторах, отсутствуют в этих образцах. Таким образом, характерный для катионных катализаторов механизм 1-3 внедрения не реализуется при полимеризации ВЦГ на ТМК и на МЦ.

ММР образцов ПВЦГ, синтезированных как на гетерогенных ТМК, так и на гомогенных МЦ, имеет бимодальный характер, который свидетельствует о неоднородности активных центров этих катализаторов в полимеризации ВЦГ.

Введение сомономера (этилена, пропилена и гексена-1) в реакционную среду вызывает активацию всех исследованных каталитических систем. При этом, как правило, сохраняется изоспецифический характер стереорегулирования. В случае МЦ-1 и МЦ-5 индекс изотактичности сополимеров ВЦГ с этиленом и пропиленом даже возрастает, приближаясь к максимально возможным значениям и, как следствие, увеличивается их степень кристалличности.

Работа выполнена при финансовой поддержке фирмы "Bayer AG", Leverkusen

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФЕНОКСИ-ИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Рогозин Д.Г., Иванчева Н.И., Свиридова Е.В., Олейник И.И.¹,
Толстикова Г.А.¹, Иванчев С.С.

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Санкт-Петербург*

¹*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск*

E-mail: Ivanchev@SM2270.spb.edu

Изучена каталитическая активность при полимеризации этилена 11 фенокси-иминных комплексов титана, отличающихся характером заместителя у иминного азота. Показано, что каталитическая активность существенно зависит от объема заместителя у иминного азота.

При использовании комплекса *бис*[N-(3-*трет*-5-метилсалицилиден)-анилинато]-TiCl₂ обнаружена возможность реализации живой полимеризации.

Сопоставлены рентгеноструктурные характеристики комплексов *бис*[N-(3-*трет*-5-метилсалицилиден)анилинато]-TiCl₂ и *бис*[N-(3-*трет*-5-метилсалицилиден)-анилинато]ZrCl₂ и предложено объяснение различия кинетических параметров полимеризации на основе структурных изменений, сказывающихся на протекании элементарных реакций.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II)

Семиколенова Н.В., Захаров В.А., Паукштис Е.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: nvsemiko@catalysis.nsk.su

Взаимодействием дихлорида 2,6-бис[1-(2,6-диметилфенилимино)-этил] пиридин железа (II) (LFeCl_2) с оксидными носителями и носителями, модифицированными триалкилами алюминия, получены нанесенные катализаторы, обладающие высокой и стабильной активностью в полимеризации этилена в присутствии сокатализатора ТИБА. LFeCl_2 , нанесенный на модифицированные носители, активен без алюминийорганического сокатализатора.

Методами ИКС диффузного отражения и УФС получены данные о процессах взаимодействия функциональных групп носителей с LFeCl_2 и состоянии поверхностных соединений железа.

В последние годы новые нанесенные катализаторы полимеризации олефинов, содержащие в качестве активного компонента бис(имино)пиридилные комплексы железа (II), благодаря своей высокой активности и стабильности привлекают все большее внимание исследователей [1-5].

В данной работе изучены нанесенные катализаторы, полученные взаимодействием дихлорида 2,6-бис[1-(2,6-диметилфенилимино)-этил] пиридин железа (II) (LFeCl_2) с рядом носителей (оксидные носители - SiO_2 и Al_2O_3 и SiO_2 и Al_2O_3 , модифицированные триалкилами алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlMe}_3$, $\text{SiO}_2/\text{AlMe}_3$). В присутствии $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ как сокатализатора, полученные катализаторы обладали высокой и стабильной активностью в полимеризации этилена (до 1000 г ПЭ/ г Fe). Катализаторы, полученные с использованием носителей $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlMe}_3$ и $\text{SiO}_2/\text{AlMe}_3$ были активны без дополнительного введения сокатализатора в полимеризационную среду, что указывает на возможность активации LFeCl_2 поверхностными АОС. Получены данные о влиянии ряда параметров процесса полимеризации (концентрация сокатализатора, давление водорода, температура и время) на активность и молекулярную массу образующегося полимера. С помощью метода ингибирования полимеризации ^{14}CO определены число активных центров (C_p) и константы скорости роста (K_p) при полимеризации этилена на катализаторах $\text{SiO}_2/\text{LFeCl}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LFeCl}_2$.

С применением методов ИК спектроскопии диффузного отражения (ИКС ДО) (в том числе ИКС ДО адсорбированной молекулы-зонда СО) и УФС изучено взаимодействие LFeCl_2 с поверхностными функциональными группами носителей в процессе формирования нанесенных катализаторов. Показано, что взаимодействие комплекса железа с носителем определяется природой его поверхностных функциональных групп. Закрепление LFeCl_2 на поверхности SiO_2 происходит в основном за счет образования водородных связей между ОН-группами силикагеля и лигандом L комплекса железа. При нанесении LFeCl_2 на Al_2O_3 протекает взаимодействие комплекса железа как с ОН-группами, так и с поверхностными Льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) носителя, что приводит к формированию катализаторов с более высоким содержанием активного компонента по сравнению с катализаторами $\text{SiO}_2/\text{LFeCl}_2$. При адсорбции LFeCl_2 на носители $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlMe}_3$, $\text{SiO}_2/\text{AlMe}_3$ на поверхности носителей образуются алкилированные соединения железа, активные в полимеризации этилена.

Модификацией широкопористого силикагеля АОС [6] синтезированы носители, сохраняющие структуру SiO_2 , но содержащие поверхностные кислотные центры, аналогичные ЛКЦ и БКЦ Al_2O_3 (носители $\text{SiO}_2/(\text{Al})$). При нанесении LFeCl_2 формируются нанесенные катализаторы $\text{SiO}_2/(\text{Al})/\text{LFeCl}_2$ с более высоким содержанием активного компонента по сравнению с исходным SiO_2 за счет дополнительного взаимодействия комплекса железа с кислотными центрами этих носителей. Катализаторы, полученные с использованием носителей $\text{SiO}_2/(\text{Al})$, обеспечивают высокий выход полимера (до 5 кг/г катализатора) и образование полимера с хорошей морфологией, соответствующей морфологии силикагеля.

Литература

1. R. Schmidt, M.B. Welch, S.J. Palackal, H.G. Alt *J. Molec. Catal A: Chem.* 2002, **179**, 155-173
2. F.A.R. Kaul, G.T. Puchta, H. Schneider, F. Bielert et. al. *Organometallics*, 2002, **21**, 74-82
3. N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talzi, D.E. Babushkin et.al. *J. Molec. Catal A: Chem.* 2002, **182-183** 283-294
4. Zhi Ma, Wen-Hua Sun, Ning Zhu, Zilong Li et. al. *Polym. Int.* 2002, **51**, 349-352
5. Zhi Ma, Yucai Ke, Hang Wang, Cunyue Guo et.al. *J. Applied Polym. Sci.* 2003, **88**, 466-469
6. В.Н. Панченко, Н.В. Семиколенова, И.Г. Данилова, Е.А. Паукштис, В.А. Захаров *Кинетика и катализ*, 1999, **40**, 617-622

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Усманова М.М., Ортаев А.Е., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш.

*Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан*

E-mail: nanospm@globalnet.uz

В работе рассмотрены некоторые особенности процесса полимеризации капролактама, инициируемого оксидами металлов (γ -Al₂O₃) и (TiO₂), и возможности повышения их эффективности путем термообработки и варьирования дисперсности катализаторов, включая и наноразмерные.

Данные кинетики полимеризации капролактама в присутствии неорганических дисперсных материалов свидетельствует о специфичности процесса обусловленной, прежде всего, влиянием природы поверхности на все элементарные стадии полимеризации и свойства образующихся макромолекул.

Наряду с процессами смесового наполнения при получении материалов общего назначения полимеризация на дисперсной поверхности создает дополнительные возможности получения высоконаполненных материалов с особым комплексом свойств (высокомодульные композиты, материалы с улучшенными электропроводящими и конструкционными характеристиками, благодаря комплексному сочетанию наполнителей) и др.

Безусловно, интересным в этом ряду следует считать исследование особенностей полимеризации лактамов в присутствии оксида алюминия и др., обусловленное наличием нескольких типов центров адсорбции на дисперсной поверхности, возможностью варьирования уровня дисперсности вплоть до наноразмеров и др., что и составляет фундаментальный аспект данных исследований.

В связи с вышеизложенным, нами освоена золь – гель технология получения порошков оксида алюминия со слабо агломерированными

аморфными и кристаллическими частицами размером менее 100 нм. Методика основана на закреплении необходимого расстояния между частицами при синтезе оксида алюминия из суспензии нитрата алюминия в присутствии ПАВ.

Показано влияние концентрации ПАВ (Tween-80, Октанол-1) на особенности золь-гель процесса формирования наноксидов металлов (на примере оксида алюминия).

По данным комплексных исследований поверхностных свойств наноксидов алюминия и титана и адсорбционных взаимодействий их с капролактамом показана решающая роль уровня дисперсности на эффективность этих катализаторов в процессе полимеризации.

На примере наноксидов, полученных нами, а также коллегами из Германии (Университет Фридриха Шиллера, Йена) осуществлены кинетические исследования их каталитической активности в процессе полимеризации капролактама.

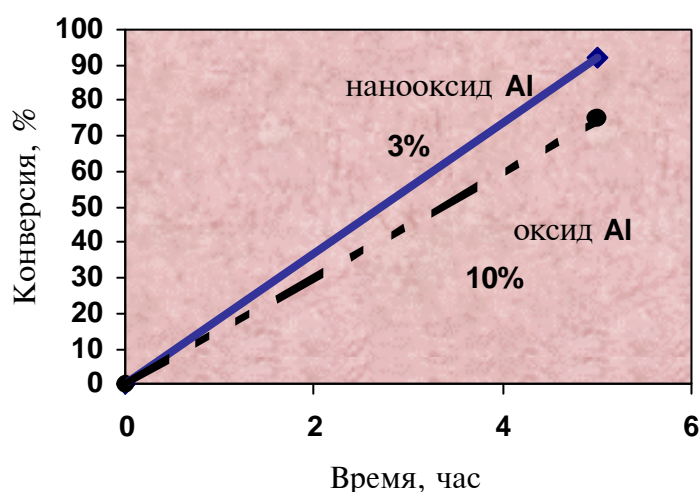


Рис. 1. Зависимость каталитической активности Al_2O_3 от уровня дисперсности.

Показано, что использование наноксидных катализаторов позволяет значительно увеличить эффективность их каталитических функций, что связано с высокими значениями поверхностной энергии и природой центров.

Рассмотрено влияние уровня дисперсности и концентрации катализаторов оксидов алюминия и титана на свойства синтезированных в их присутствии образцов полиамида-6.

Предварительная оценка молекулярных характеристик композиций на основе ПА-6, полученных в присутствии (3 %) наноксидов алюминия и титана (анатаз) показывает, что они находятся в тех же пределах (15-35 тыс.), как и в случае с 10 % мас. γ - Al_2O_3 обычной дисперсности.

Таким образом, установлено, что нанодисперсные неорганические материалы (на примере оксидов металлов) могут быть рекомендованы в качестве высокоэффективных наполнителей и катализаторов полимеризации лактамов для получения наполненных полиамидов со специальными свойствами.

СПИСОК АДРЕСОВ УЧАСТНИКОВ

BELL Alexis T.

Dept. of Chemical Engineering,
University of California
94720-1462 Berkeley, CA
USA
Тел.: 510-642-1536
Факс: 510-642-4778
E-mail: alexbell@uclink.berkeley.edu

BORBATH Irina

Institute of Chemistry, Chemical Research Center,
Hungarian Academy of Sciences
Pusztaszeri ut 59-67
1025 Budapest
Hungary
Тел.: 36-1-325-7900/472
Факс: 36-1-325-7554
E-mail: borbath@chemres.hu

GUSEVSKAYA Elena Vitalievna

Departamento de Quimica-ICEX,
Universidade Federal de Minas Gerais
31270-901 Belo Horizonte, MG,
Brasil
Тел.: 055-31-3-499-57-55
Факс: 055-31-3-499-57-00
E-mail: elena@qui.ufmg.br

АБРАМОВА Анна Всеволодовна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 955-41-97
Факс: (095) 954-47-28
E-mail: abramova@ips.ac.ru

АКУЛОВА Галина Викторовна

Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д. В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-67-90
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

АЛИЕВ Рамиз Рза Огли

ВНИИ НП
ул. Авиамоторная, 6
111116 Москва,
Тел.\Факс: (095) 361-26-80
E-mail: rra21@rol.ru

АПТИКАШЕВА Альфия Геннадьевна

Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, 18
420008 Казань Татарстан
Тел.: (8432) 31-53-46
Факс: (8432) 31-53-46
E-mail: alfina@ngs.ru

АСАДОВ МирСалим МирАлам

Институт химических проблем
АН Азербайджана
ул. Гусейн Джавида, 29
1143 Баку
Азербайджан
Тел.: (99412) 438-96-54
Факс: (99412) 438-96-54
E-mail: itpcht@itpcht.ab.az

АШУРОВ Н. Р.

Институт химии и физики полимеров
АН Республики Узбекистан
ул. А. Кадыри, 76
700128 Ташкент
Узбекистан
Тел.: (99871) 144-25-87
Факс: (99871) 144-26-61
E-mail: nanocpm@globalnet.uz

БАБАЕВА Фарида Алекпер

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева АН
Республики Азербайджан
просп. Ходжалы, 30
Az 1025 Баку
Азербайджан
Тел.: (99412) 490-24-76
Факс: (99412) 490-35-20
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az

БАРАБАНОВ Артём Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-75-94
Факс: (383) 330-30-56
E-mail: barabanov@catalysis.nsksu

БАРБАШОВА Полина Сергеевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644009 Омск
Тел.: (3812) 67-22 16
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: barbashova@list.ru

БЕЛАЯ Лилия Александровна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 66-23-65
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: li_belaya@mail.ru

БЕЛОВ Геннадий Петрович
Институт проблем химической физики РАН
просп. Акад. Семенова, 5
142432 Черноголовка, Московская обл.
Тел.: (096) 522-26-42
Факс: (096) 515-54-20
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

БЕЛЫЙ Александр Сергеевич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 67-33-34
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: belyi@incat.okno.ru

БЕЛЬСКАЯ Ольга Борисовна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 67-04-74
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: obelska@incat.okno.ru

БЕРЕЗИНА Людмила Александровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 230-22-24
E-mail: berezina@ips.ac.ru

БРАВАЯ Наталья Михайловна
Институт проблем химической физики РАН
просп. Акад. Семенова, 5
142432 Черноголовка, Московская обл.
Тел.: (096) 522-11-31
Факс: (096) 515-54-20
E-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru

БУКАТОВ Геннадий Дмитриевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-85
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: bukatov@catalysis.ru

БУКИНА Зарета Муратовна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 955-41-43
Факс: (095) 955-41-97
E-mail: bukina@ips.ac.ru

БУРДЕЙНАЯ Татьяна Николаевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 230-22-24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ВОДЯНКИНА Ольга Владимировна
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
Тел.: (3822) 42-63-12
Факс: (3822) 42-61-95
E-Mail: vodyankina_o@mail.ru

ВОЛКОВА Галина Георгиевна
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-89
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: ggVolkova@catalysis.nsk.su

ВОЛЧАТОВ Леонид Геннадьевич
Ангарский завод катализаторов и органического
синтеза
665830 Ангарск Иркутская область
Тел.: (3951) 57-59-66
E-mail: ZamyslovaGP@anhk.yukos.ru

ГАЗИЗОВА Айжан Долдашевна
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-68 26
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: orgcat@nursat.kz

ГАЛЯУТДИНОВА Регина Римовна
Институт нефтехимии и катализа РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа Башкортостан
Тел.: (3472) 31-27-50
Факс: (3472) 31-27-50
E-mail: ink@anrb.ru

ГРИГОРЬЕВА Нелли Геннадиевна
Институт нефтехимии и катализа РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа Башкортостан
Тел.: (4372) 31-27-50
Факс: (3472) 31-27-50
E-mail: ink@anrb.ru

ГУЛИЕВА Гульбениз Сиявуш кызы
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
проспект Ходжалы, 30
Az 1025 Баку
Азербайджан
Тел.: (99450) 357-28-68
Факс: (9941) 293-01-61
E-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

ДАНИЛОВ Александр Владимирович
Институт органического катализа и
электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-68-26
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: orgcat@nursat.kz

ДАНИЛЮК Александр Федорович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-90
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: danilyuk@catalysis.nsk.su

ДЕЛИЙ Ирина Валерьевна
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-62-22
Факс: (383) 334-80-56
E-mail: delij@catalysis.nsk.su

ДОРНИН Владимир Павлович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 66-23-65
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: doronin@incat.okno.ru

ДОСУМОВ Кусман
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Д. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 61-64-73
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: tungatarova58@mail.ru

ДРОЗДОВ Владимир Анисимович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 67-22-16
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: drozdov@incat.okno.ru

ДУБКОВ Константин Александрович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-96-07
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: dubkov@catalysis.nsk.su

ДУПЛЯКИН Валерий Кузьмич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3832) 66-33-32
Факс: (3832) 64-61-56
E-mail: dvk@incat.okno.ru

ЕГОРОВА Светлана Робертовна
Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, 18
420008 Казань Татарстан
Тел.: (8432) 31-53-46
Факс: (8432) 31-53-46
E-mail: segorova@rambler.ru

ЁЛШИН Анатолий Иванович
Ангарский завод катализаторов и органического
синтеза
665830 Ангарск Иркутская область
Тел.: (3951) 57-59-66
E-mail: ZamyslovaGP@anhk.yukos.ru

ЕЧЕВСКАЯ Людмила Геннадьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-92
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: echev@catalysis.nsk.su

ЕЧЕВСКИЙ Геннадий Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-98-27
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: egv@catalysis.nsk.su

ЗАВЬЯЛОВА Ульяна Федоровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
117912 Москва
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 230-22-24
E-mail: y_zavyalova@mail.ru

ЗАКАРИНА Нелли Аскарровна
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-67-90
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: orgcat@nursat.kz

ЗАКИРОВА Альфия Габдрахмановна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 230-22-24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ЗАКУМБАЕВА Г. Д.
Институт органического катализа и
электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
E-mail: orgcat@nursat.kz

ЗАХАРОВ Владимир Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-82-34
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: zva@catalysis.ru

ИВАНЧЕВ Сергей Степанович
Санкт-Петербургский филиал
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург
Тел.: (812) 238-08-90
Факс: (812) 233-00-02
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

ИВАНЧЕВА Неонила Ивановна
Петербургский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург
Тел.: (812) 238-08-90
Факс: (812) 233-00-02
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-62-19
Факс: (383) 339-73-52
E-mail: zri@catalysis.nsk.su

ИТКУЛОВА Шолпан Сембаевна
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-68-26
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: itkulova@nursat.kz

ИЩЕНКО Аркадий Владимирович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 336-17-68
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: arvi@gorodok.net

ИЩЕНКО Евгения Викторовна
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-96
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: lazareva@catalysis.nsk.su

КАДИРБЕКОВ Кайрат А.
ДГП Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова
ул. Уалиханова, 106
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-53-05
E-mail: kkairati@mail.ru

КАРЫМОВА Рашида Хафизовна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 67-26-16
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: rashida@incat.okno.ru

КИСЛИЦА Ольга Витальевна

Тверской государственный технический
университет
наб. А. Никитина, 22
170026 Тверь
Тел.: (0822) 44-93-17
Факс: (0822) 44-93-17
E-mail: kislitza@bio.tstu.tver.ru

КИХТЯНИН Олег Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-98-27
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: kihtanin@catalysis.nsk.su

КЛЯМКИНА Алла Нисоновна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991 Москва
Тел.: (095) 939-73-71
Факс: (095) 137-82-84
E-mail: klyamkina@center.chph.ras.ru

КОБРАКОВ Иван Константинович

Российский государственный
университет нефти и газа им. И.М. Губкина
Ленинский просп., 65
119991 Москва
Тел.: (095) 938-36-41
Факс: (095) 135-53-03
E-mail: woodcock@mail.ru

КОЛЕСНИЧЕНКО Наталия Васильевна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 955-42-89
Факс: (095) 954-47-99
E-mail: nvk@ips.ac.ru

КОНУСПАЕВ Сапаркали Ретаевич

ДГП Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова
ул. Уалиханова, 106
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-53-05
E-mail: kkairati@mail.ru

КОРНАУХОВА Наталья Алексеевна

Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-67-90
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич

Институт химии и химической
технологии СО РАН
Академгородок
660036 Красноярск
Тел.: (3912) 49-48-94
Факс: (3912) 43-93-42
E-mail: bnk@icct.ru, inm@icct.ru

КУЛИЕВА Г. С.

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
проспект Ходжалы, 30
Az 1025 Баку
Азербайджан
Тел.: (99412) 490-24-76
Факс: (99412)490-35-20
E-mail: anipep@dcacs.ab.az

ЛАВРЕНОВ Александр Валентинович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 66-43-14
E-mail: lavr@incat.okno.ru

ЛАПИДУС Альберт Львович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47
117913 Москва
Тел.: (095) 938-36-75
Факс: (095) 135-53-03
E-mail: albert@ioc.ac.ru

ЛАРИЧЕВ Юрий Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (382) 330-67-71
Факс: (382) 330-80-56
E-mail: larichev@catalysis.nsk.su

ЛЕБЕДЕВ Артем Юрьевич

Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова
Воробьевы горы, ГСП-3
119899 Москва
Тел.: (095) 939-35-65
E-mail: artirm@mail.ru

ЛЕРМОНТОВ Анатолий Сергеевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 ГСП-1 Москва,
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 230-22-24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

ЛИСИЦЫН Александр Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (382) 333-16-06
Факс: (382) 333-16-06
E-mail: liss@catalysis.nsk.su

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 66-04-50
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: val@incat.okno.ru

ЛЮБУШКИН Роман Александрович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 ГСП-1 Москва,
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 230-22-24
E-mail: romelio@ips.ac.ru

МАГАЕВ Олег Валерьевич
Томский государственный университет
просп. Ленина, 36
634050 Томск
Тел.: (3822) 42-03-86
E-mail: mov_26@mail.ru

МАКСИМОВ Геннадий Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-72-84
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: maks@catalysis.nsk.su

МАМЕДОВА Тарана Аслан кызы
Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
Просп. Ходжалы, 30
Az 1025 Баку
Азербайджан
Тел.: (99412) 490-24-76
Факс: (99412) 490-35-20
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az

МАСЮТИНА Тамара Николаевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 ГСП-1 Москва,
Тел.: (095) 955-42-71
Факс: (095) 230-22-24
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

МАТВЕЕВ Андрей Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-73-15
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: matveev@catalysis.nsk.su

МАХАМАТХАНОВ Рустам Азимжанович
Институт нефтехимии и катализа РАН
просп. Октября, 141
450075 Уфа Башкортостан
Тел.: (3472) 31-27-50
Факс: (3472) 31-27-50
E-mail: rest@mail.ru

МАЦЬКО Михаил Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-92
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: matsko@catalysis.ru

МИКЕНАС Татьяна Борисовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-92
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: Mikenas@catalysis.nsk.su

МОЙСА Раиса Михайловна
НИИ Новых химических технологий
и материалов, при КазНУ им. аль-Фараби
ул. Карасай-батыра, 95а
480012 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 63-56-80
Факс: (3272) 63-56-80
E-mail: bulbul2203@mail.ru

МОРОЗ Элла Михайловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-63-00
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: emoroz@catalysis.nsk.su

МУНШИЕВА Мина Керимовна

Институт химических проблем
НАН Азербайджана
просп. Г. Джавида, 29
AZ1143 Баку
Азербайджан
Тел.: (994 12) 438-97-65
Факс: (994 12) 497-05-93
E-mail: chem@dcacs.ab.az

НАСИЕВА М. С.

КазНУ им. аль-Фараби, химический факультет
ул. Карасай батыра, 95а
48001 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 63-56-80
Факс: (3272) 63-56-80
E-mail: rinctm@kazsu.kz

НЕДОРЕЗОВА Полина Михайловна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991 Москва
Тел.: (095) 939-73-71
Факс: (095) 137-82-84
E-mail: pned@chph.ras.ru

НИКИТИН Валентин Евгеньевич

«ОАО Катализатор»
ул. Тихая, 1
630058 Новосибирск
Тел.: (383) 334-50-40
Факс: (383) 333-22-52
E-mail: nve@katcom.ru

ОДЯКОВ Виктор Филагриевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-60-63
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: odyakov@catalysis.nsk.su

ОМАРОВ Дулат Глектесович

Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480000 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-69-72
E-mail: orgcat@nursat.kz

ПАНИН Александр Алексеевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 955-41-97
Факс: (095) 954-47-98
E-mail: abramova@ips.ac.ru

ПАНЧЕНКО Валентина Николаевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-92
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: panchenko@catalysis.nsk.su

ПЛАКСИН Георгий Валентинович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644046 Омск
Тел.: (3812) 67-04-11
E-mail: plaksin@incat.okno.ru

ПОЛУНКИН Яков Михайлович

ЗАО "Промышленные катализаторы"
пос. Никуличи, а/я 23
390011 Рязань
Тел.: (0912) 93-33-36
Факс: (0912) 93-31-11
E-mail: tvebedeva@promcatalys.ru

ПОМОГАЙЛО Анатолий Дмитриевич

Институт проблем химической физики РАН
просп. Акад. Семенова, 1
142432 Черноголовка, Московская обл.
Тел.: (096) 522-77-81
Факс: (096) 515-54-20
E-mail: adpomog@icp.ac.ru

ПОСЛОВИНА Любовь Петровна

Научно инженерный центр
"Цеосит" ОИК СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 335-62-51
Факс: (383) 335-62-51
E-mail: plp@catalysis.nsk.su

ПОТАПОВ Александр Геннадьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-74-58
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: potapov@catalysis.nsk.su

ПЫЛИНИНА Анна

Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая, 6
105447 Москва
Тел.: (095) 955-08-96
E-mail: pylinina@list.ru

РЕЗНИЧЕНКО Ирина Дмитриевна

Ангарский завод катализаторов
и органического синтеза
665830 Ангарск Иркутская область
E-mail: ZamyslovaGP@anhk.yukos.ru

РИШИНА Лаура Абрамовна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991 Москва
Тел.: (095) 651-21-20
Факс: (095) 137-82-84
E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

РОГОЗИН Дмитрий Геннадиевич
Санкт-Петербургский филиал
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург
Тел.: (812) 238-97-20
Факс: (812) 233-00-02
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

РОМАНОВСКИЙ Борис Васильевич
Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова
Воробьевы горы, ГСП -3
119899 Москва
Тел.: (095) 939-35-70, 939-20-54
E-mail: bvromanovsky@mail.ru

СЕМБАЕВ Даурен Хамитович
Институт химических наук МОН РК
Ш. Уалиханова, 106
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-30-41
E-mail: dauren.sb@mail.ru

СЕМИКОЛЕНОВА Нина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-72-83
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: nvsemiko@catalysis.nsk.su

СИМОНОВА Марина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-60-63
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: smv@catalysis.nsk.su

СТАРЦЕВ Анатолий Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-83-14
Факс: (383) 330-80-56
E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 330-62-97
Факс: (383) 330-62-97
E-mail: star@catalysis.ru

СТЕПАНОВ Виктор Георгиевич
НИИ "Цеосит" ОИК СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 335-62-51
Факс: (383) 335-62-51
E-mail: stepanovvg@batman.sm.nsc.ru

ТИШКОВА Любовь Александровна
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47
119991 Москва
Тел.: (095) 938-36-80
Факс: (095) 135-53-03
E-mail: Tishko@yandex.ru

ТОКТАБАЕВА Надежда Федоровна
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-68-26
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: orgcat@nursat.kz

ТРЕТЬЯКОВ Валентин Филиппович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский просп., 29
119991 Москва
Тел.: (095) 244-76-04, 247-09-11, 955-42-71
Факс: (095) 246-47-79, 230-22-24
E-mail: tretjak@mitht.ru

ТУКТИН Балга
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-68-26
E-mail: tuktin_balga@mail.ru

УСМАНОВА Манзура Махмудовна
Институт химии и физики полимеров
АНР Узбекистан
ул. А. Кадыри, 7б
700128 Ташкент
Узбекистан
Тел.: (99871) 144-25-87
Факс: (99871) 144-26-61
E-mail: nanocpm@globalnet.uz

ЦЕЛЮТИНА Марина Ивановна
Ангарский завод катализаторов
и органического синтеза
665830 Ангарск Иркутская область
E-mail: ZamyslovaGP@anhk.yukos.ru

ЧЕПАЙКИН Евгений Григорьевич
Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН
Институтская ул., 8
143432 Черноголовка Московская обл.
Тел.: (095) 962-80-06
Факс: (095) 962-80-25
E-mail: echep@ism.ac.ru, grig@ism.ac.ru

ЧЖУ Денис Петрович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (3812) 66-23-65
Факс: (3812) 64-61-56
E-mail: [drozdov@incat.okno.ru](mailto:drozдов@incat.okno.ru)

ШАЛАГИНА Анастасия Евгеньевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: (383) 339-73-57
Факс: (383) 339-73-52
E-mail: shalagin@catalysis.nsk.su

ШАПОВАЛОВА Лариса Борисовна
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-68-26
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: orgcat@nursat.kz

ШЕЛПАКОВА Наталья Александровна
Тюменский государственный университет
Ул. Семакова, 10
625003 Тюмень
Тел.: (3452) 46-11-31
Факс: (3452) 46-11-31
E-mail: science@utmn.ru

ШИЛИНА Марина Ильинична
химический факультет
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Воробьевы горы
119992 Москва
Тел.: (095) 939-34-98
Факс: (095) 932-88-46
E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

ШЛЯПИН Дмитрий Андреевич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Ул. Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: (381 2) 67-22-75
Факс: (381 2) 64-61-56
E-mail: dmitry_shlyapin2@mail.ru

ШМИДТ Александр Федорович
Иркутский государственный университет
Просп. К. Маркса, 1
664003 Иркутск
Тел.: (3952) 42-68-56
Факс: (3952) 42-59-35
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

ШМИДТ Федор Карлович
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664056 Иркутск
Тел.: (3952) 46-03-14
E-mail: belykh@chem.isu.ru, aschmidt@chem.isu.ru

ШМОТИН Виктор Сергеевич
Лаборатория каталитических исследований
Томского государственного университета
просп. Ленина, 36
634050 Томск
Тел.: (3822) 42-03-86
Факс: (3822) 52-95-85
E-mail: simpler@ngs.ru

ШОКОРОВА Людмила Алексеевна
НИИ Новых химических технологий
и материалов, при КазНУ им. аль-Фараби
Карасай-батыра 95а
48001 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 63-56-80
Факс: (3272) 63-56-80
E-mail: ludmila_sh@nets.kz

ЩУКИНА Ольга Викторовна
Институт органического катализа
и электрохимии
им. Д.В. Сокольского МОН РК
ул. Кунаева, 142
480100 Алматы
Казахстан
Тел.: (3272) 91-67-90
Факс: (3272) 91-57-22
E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

ЮНУСОВ Мирахмат Пулатович
Узбекский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
Академгородок, ул. Ф. Ходжаева, 40
700125 Ташкент
Узбекистан
Тел.: (998-71) 162-59-25
Факс: (998-71) 162-59-57
E-mail: myunusov_uz@rambler.ru

ЯХВАРОВ Дмитрий Григорьевич
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
Арбузова, 8
420088 Казань Татарстан
Тел.: (8432) 73-23-92
Факс: (8432) 73-22-53
E-mail: yakhvar@iopc.knc.ru

СОДЕРЖАНИЕ

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ	3
КЛ-1 Bell Alexis T. SINGLE SITE CATALYSTS – IDEAL MODELS FOR UNDERSTANDING STRUCTURE-FUNCTION RELATIONSHIPS	5
КЛ-2 Лихолобов В. А. СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ	6
КЛ-3 Романовский Б.В. СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ АНСАМБЛИ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ МАТРИЦАХ	7
КЛ-4 Дуплякин В.К. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЗАКРЕПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА НОСИТЕЛЯХ КАК ПОДХОДА К ФОРМИРОВАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В КАТАЛИЗАТОРАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	9
КЛ-5 <u>Лапидус А.Л.</u> , Дергачев А.А. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	10
КЛ-6 Ечевский Г.В. БИМТ – ОДНОСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ (НК – 360 °С)	12
КЛ-7 Захаров В.А. РОЛЬ НОСИТЕЛЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ	13
КЛ-8 <u>Бравая Н.М.</u> , Панин А.Н., Чуканова О.М., Файнгольд Е.Е., Сангинов Е.А. ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ И ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА, КАК МОДИФИКАТОРЫ СВОЙСТВ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ	15
КЛ-9 Иванчев С.С. ПРОГРЕСС В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА	17
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	19
Секция I Молекулярный дизайн в приготовлении и исследовании нанесенных катализаторов	
УД-1-1 <u>Borbath Irina</u> , Margitfalvi Jozsef L., Góbolos Sandor, Hegedus Mihaly, Tompos Andras, Lonyi Ferenc, Lazar Karoly MOLECULAR DESIGN OF NEW TYPE OF CATALYSTS PREPARED VIA TIN ANCHORING TECHNIQUE. EXCLUSIVE FORMATION OF ALLOY PHASES OR LEWIS ACID SITES ANCHORED TO THE METAL	21

УД-1-2	Gusevskaya E.V. PALLADIUM AND COBALT CATALYZED OXIDATIONS OF MONOTERPENES	23
УД-1-3	<u>Бельская О.Б.</u> , Карымова Р.Х., Низовский А.И., Ларина Т.В., Паукштис Е.А., Гуляева Т.И., Дуплякин В.К. НОВЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ АКТИВНОГО ЦЕНТРА КАТАЛИЗАТОРА ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКА	25
УД-1-4	Белых Л.Б., Горемыка Т.В., Скрипов Н.И., Титова Ю.Ю., <u>ШМИДТ Ф.К.</u> МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДА АКТИВНЫХ В ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОМ КАТАЛИЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ	28
УД-1-5	<u>Дроздов В.А.</u> , Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	30
УД-1-6	<u>Исмагилов З.Р.</u> , Керженцев М.А., Шикина Н.В., Лисицын А.С., Охлопкова Л.В., Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Шалагина А.Е., Барнаков Ч.Н., Масао Сакашита, Такаши Ижима, Кеничиро Тадогоро, Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ ДЛЯ КАТОДОВ ТПТЭ ПУТЕМ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ	33
УД-1-7	<u>Ищенко А.В.</u> , Зайковский В.И. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЕ ОКСИДА ЦИНКА В Cu/ZnO КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	36
УД-1-8	<u>Кузнецов Б.Н.</u> , Чесноков Н.В., Микова Н.М., Зайковский В.И. ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ И АНТРАЦИТОВ	39
УД-1-9	<u>Лавренов А.В.</u> , Финевич В.П., Дуплякин В.К., Зайковский В.И., Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С. ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ ЦИРКОНИЙСУЛЬФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ	40
УД-1-10	<u>Лисицын А.С.</u> , Охлопкова Л.Б., Бельская О.Б., Дуплякин В.К. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al₂O₃ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСОПЛАТИНАТОВ	42
УД-1-11	<u>Максимов Г.М.</u> , Паукштис Е.А., Литвак Г.С. СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ WO₃(MoO₃)/MO₂ (M=Sn, Zr, Ti)	44
УД-1-12	Помогайло А.Д. ПОЛИМЕР-ОПОСРЕДОВАННЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	46
УД-1-13	<u>Чепайкин Е.Г.</u> , Безрученко А.П., Бойко Г.Н., Лещева А.А., Гехман А.Е., Моисеев И.И. СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: КОНСТРУИРОВАНИЕ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	49

Секция II

Катализ в процессах переработки углеводородного сырья

УД-II-1	<u>Белый А.С.</u> , Проскура А.Г., Удрас И.Е., Кирьянов Д.И. МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМОПЛАТИНОРЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕМЕНТАМИ IV ГРУППЫ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ВЕРСИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА 51
УД-II-2	<u>Степанов В.Г.</u> , Ионе К.Г. ПРОИЗВОДСТВО МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОЦЕССА "ЦЕОФОРМИНГ" 54
УД-II-3	<u>Третьяков В.Ф.</u> , Лермонтов А.С., Мастюнина Т.Н., Бурдейная Т.Н. ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 57
УД-II-4	<u>Абрамова А.В.</u> , Панин А.А., Гольдфарб Ю.Я., Куликова Е.А., Клигер Г.А. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ 59
УД-II-5	Закумбаева Г.Д., <u>Газизова А.Д.</u> , Жумабекова А.К. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-АЛКАНОВ 61
УД-II-6	<u>Кихтянин О.В.</u> , Вострикова Л.А., Уржунцев Г.А., Токтарев А.В., Ечевский Г.В. ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt-SAPO-31 64
УД-II-7	Доронин В.П. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ДИЗАЙНА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА 66
УД-II-8	<u>Белая Л.А.</u> , Доронин В.П., Сорокина Т.П., Чжу Д.П., Липин П.В. ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ ГЛИНЫ КАК КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА 67
УД-II-9	Закумбаева Г.Д., <u>Шаповалова Л.Б.</u> , Омарова А.А., Шаповалов А.А., Чанышева И.С. КРЕКИНГ C₁₀-C₁₅ – АЛКАНОВ НА M/Al₂O₃ – КАТАЛИЗАТОРАХ (M= La, Ga, Y), ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ ZSM 69
УД-II-10	<u>Чжу Д.П.</u> , Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дроздов В.А. ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТА НРЗЭУ 72
УД-II-11	<u>Шукина О.В.</u> , Волкова Л.Д., Закарина Н.А. СТОЛБЧАТЫЕ ГЛИНЫ В КРЕКИНГЕ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ 74
УД-II-12	<u>Данилов А.В.</u> , Газизова А.Д., Закумбаева Г.Д. ГИДРОПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 77
УД-II-13	<u>Сембаев Д.Х.</u> , Воробьев П.Б., Саурамбаева Л.И., Габдуллина Л.Ф., Чухно Н.И. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ МОНО-, ДИ-, ТРИ- И ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗОЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ 80
УД-II-14	Старцев А.Н. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА 83
УД-II-15	Жижина Е.Г., <u>Оляков В.Ф.</u> , Матвеев К.И. НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА ОКИСЛЕНИЕМ n-БУТИЛЕНА 84

УД-II-16	<u>Шилина М.И.</u> , Бахарев Р.В., Смирнов В.В. ПРОМОТИРОВАННЫЙ ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ АЛКАНОВ	86
----------	--	----

Секция Ш

Каталитическая полимеризация олефинов (новые каталитические системы, состав и строение катализаторов, кинетика полимеризации и структура полимеров)

УД-III-1	Белов Г.П. СЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ ДИ- И ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА	88
УД-III-2	<u>Букатов Г.Д.</u> , Захаров В.А., Барабанов А.А., Сергеев С.А. ЧИСЛО И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА НАНЕСЕННЫХ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	89
УД-III-3	Ковальчук А.А., <u>Клямкина А.Н.</u> , Аладышев А.М., Недорезова П.М., Оптов В.А., Шклярчук Б.Ф., Антипов Е.М. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА С ЛИНЕЙНЫМИ И РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ОЛЕФИНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	90
УД-III-4	<u>Недорезова П.М.</u> , Аладышев А.М., Оптов В.А., Цветкова В.И. НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АНСА- МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	92
УД-III-5	<u>Дубков К.А.</u> , Семиколонов С.В., Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Бабушкин Д.Э., Захаров В.А., Панов Г.И. НОВЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ	94
УД-III-6	<u>Яхваров Д.Г.</u> , Тазеев Д.И., Синяшин О.Г., Гамбастиани Д., Бианкини К., Сегарра А., Леннике П., Хей-Хоккинс Е. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ η-КОМПЛЕКСА [NiBr(Mes)(bpy)] И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА	97
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ		99

Секция I

Молекулярный дизайн в приготовлении и исследовании нанесенных катализаторов

СД-I-1	<u>Аптикашева А.Г.</u> , Ламберов А.А., Егорова С.Р., Гильманов Х.Х., Левин О.В. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА	101
СД-I-2	<u>Барбашова П.С.</u> , Завьялова У.Ф., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТАТА Co(II) МЕТОДОМ СТА-МС	104

СД-І-3	<u>Березина Л.А.</u> , Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА НА Al_2O_3 ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	106
СД-І-4	<u>Букина З.М.</u> , Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Калюжная А.С. СТРУКТУРНО-ОРГАНИЗОВАННЫЙ КАТАЛИЗ НА ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ	109
СД-І-5	<u>Волкова Г.Г.</u> , Плясова Л.М., Буднева А.А., Паукштис Е.А., Тимофеева М.Н., Саланов А.Н., Кустова Г.Н., Лихолобов В.А. ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ БЕЗГАЛОГЕННОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В МЕТИЛАЦЕТАТ	112
СД-І-6	<u>Завьялова У.Ф.</u> , Третьяков В.Ф., Лунин В.В., Рыжова Н.Д., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Шмаков А.Н., Низовский А.И. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ $CuCo_2O_x$ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ	115
СД-І-7	<u>Закарина Н.А.</u> , Акулова Г.В., Корнаухова Н.А. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИЛЛАРИРОВАННЫХ ГЛИН НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА	118
СД-І-8	<u>Егорова С.Р.</u> , Ламберов А.А., Шатилов В.М., Гильманов Х.Х., Трифонов С.В., Ильясов И.Р. ГЕНЕЗИС ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ	121
СД-І-9	<u>Ищенко Е.В.</u> , Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Плясова Л.М., Чесалов Ю.А. ФОРМИРОВАНИЕ $MoVTe$ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА	124
СД-І-10	<u>Колесниченко Н.В.</u> , Маркова Н.А. ПОЛИМЕРНЫЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ В ДВУХФАЗНЫХ УСЛОВИЯХ	127
СД-І-11	<u>Ларичев Ю.В.</u> , <u>Шляпин Д.А.</u> , Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Мороз Э.М., Бухтияров В.И. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ КАК ПРОМОТОРОВ В РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА АММИАКА	128
СД-І-12	Магаев О.В., Малышева М.А., Князев А.С., Кошечев С.В., Боронин А.И., <u>Волянкина О.В.</u> НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПУТЕМ ОРГАНИЗАЦИИ АКТИВНЫХ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛА В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ	130
СД-І-13	<u>Матвеев А.В.</u> , Weststrate С.-J., Bakker J.W., Nieuwenhuys В.Е., Городецкий В.В. СОПОСТАВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ГРАНЕЙ $Rh(100)$ И $Pt(410)$ В ДИССОЦИАЦИИ И ОКИСЛЕНИИ (C_3-C_4)-СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	132
СД-І-14	<u>Махаматханов Р.А.</u> , Павлов М.Л., Патрикеев В.А. МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНУЛ ЦЕОЛИТОВ ТИПА А БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО	135

СД-I-15	<u>Омаров Д.Т.</u> , Жармагамбетова А.К., Алтынбекова К.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА	137
СД-I-16	<u>Пылинина А.И.</u> , Михаленко И.И., Шешко Т.Ф., Ягодковская Т.В., Иванов-Шиц А.К. ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТОК В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ АРГОНА, КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНОЛА	139
СД-I-17	<u>Шмидт А.Ф.</u> , Смирнов В.В. ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ «БЕЗЛИГАНДНЫХ» ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ХЕКА С БРОМ- И ХЛОРАРИЛАМИ	142

Секция II

Катализ в процессах переработки углеводородного сырья

СД-II-1	<u>Абад-заде Х.И.</u> , <u>Кулиева Г.С.</u> ГИДРОКРЕКИНГ МАЗУТА С СУСПЕНДИРОВАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ	144
СД-II-2	<u>Асадов М.М.</u> , Алиева С.А. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ЯВЛЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	146
СД-II-3	<u>Асадов М.М.</u> , Алиева С.А. О ПРОЦЕССАХ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ	149
СД-II-4	Березина Л.А., <u>Любушкин Р.А.</u> , Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф. РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_y\text{O}_2$ ДЛЯ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА	151
СД-II-5	Григорьева Н.Г., <u>Галаятдинова Р.Р.</u> , Кутепов Б.И., Джемилев У.М. ПРЕВРАЩЕНИЯ СТИРОЛА И α-МЕТИЛСТИРОЛА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА Y	153
СД-II-6	<u>Делий И.В.</u> , Симакова И.Л., <u>Семиколенов В.А.</u> ЖИДКОФАЗНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В-ПИНЕНА НА МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ	155
СД-II-7	<u>Досумов К.</u> , Масалимова Б.К., Тунгатарова С.А., Кузембай К.К. НЕПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ C_3-C_4 НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДО ОКСИГЕНАТОВ НА ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	157
СД-II-8	<u>Досумов К.</u> , Салахова Р.Х., Попова Н.М., Тунгатарова С.А., Комашко Л.В., Григорьева В.П., Сасс А.С. НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ	159
СД-II-9	Закарина Н.А., <u>Корнаухова Н.А.</u> ГИДРОКОНВЕРСИЯ Н-ГЕКСАНА НА Ni-ZSM-5/НАРЫНКОЛЬСКАЯ ГЛИНА КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ	161

СД-II-10	<u>Закирова А.Г.</u> , Мастюнина Т.Н., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф., Бахтияров М.Н., Митин А.Г. СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO_x ПРОПАНОМ НА ПРОМЫШЛЕННОМ Ni-Cr ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	164
СД-II-11	Закумбаева Г.Д., <u>Токтабаева Н.Ф.</u> , Кубашева А.Ж., Горбачева Л.В. ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ СМЕСИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	166
СД-II-12	<u>Иткулова Ш.С.</u> , Закумбаева Г.Д. ПАРО-УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА Co-M/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ	168
СД-II-13	Катмаев Д.А., Кириллов В.Л., <u>Данилюк А.Ф.</u> МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА И УГЛЕРОДА	170
СД-II-14	<u>Кислица О.В.</u> , Сульман Э.М. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	171
СД-II-15	<u>Кобраков И.К.</u> , Лapidус А.Л., Елисеев О.Л. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША	172
СД-II-16	<u>Конуспаев С.Р.</u> , Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Курбангалиева Г.В. АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ПРИ КРЕКИНГЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ПАРАФИНА	174
СД-II-17	Конуспаев С.Р., <u>Кадирбеков К.А.</u> , Утелбаева А.Б., Курбангалиева Г.В., Кадирбеков Е.К. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ C₁ - C₄ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ	177
СД-II-18	<u>Мойса Р.М.</u> , Жубанов К.А., Солохина Н.Н., Василина Г.К., Гаджиев Р.А., Шарифканова Г.Н. ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ КАЗАХСТАНА – КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА	180
СД-II-19	<u>Плаксин Г.В.</u> , Дуплякин В.К., Лихолобов В.А., Галзи В.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ ФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ	183
СД-II-20	<u>Пословина Л.П.</u> , Позднякова С.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г. ПЕРЕРАБОТКА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ СЕРНИСТЫХ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖАНАЖОЛ, ОРЕНБУРГСКОЕ И КАРАЧАГАНАК НА КАТАЛИЗАТОРЕ ТИПА ИК-30	185
СД-II-21	<u>Туктин Б.</u> , Закумбаева Г.Д., Носенко Ю.Г. ГИДРОПЕРЕРАБОТКА n-АЛКАНОВ И ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬВОЛЬФРАМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	187
СД-II-22	Фархадова Г.Т., Бабаева Ф.А., <u>Мамедова Т.А.</u> КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ	189

СД-II-23	<u>Целютина М.И.</u> , Алиев Р.Р., Резниченко И.Д., Елшин А.И., Волчатов Л.Г. РАЗРАБОТКА НОВОГО ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ УТЯЖЕЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ АГКД-400	192
СД-II-24	<u>Шалагина А.Е.</u> , Ушаков В.А., Чувиллин А.Л., Старцев А.Н., Исмагилов З.Р. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ NiMo И CoMo НАНОЧАСТИЦ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКНАХ	194
СД-II-25	<u>Шелпакова Н.А.</u> , Юффа А.Я. СУЛЬФОКАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА В СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА – РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМИЛА	197
СД-II-26	<u>Шокорова Л.А.</u> , Баяхметова Б.Б., Цой В.В., Жубанов. К.А., Чанышева И.С. ОКСИГЕНИРОВАНИЕ Н-АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) И Cu(II), ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ	200
СД-II-27	<u>Симонова М.В.</u> , Жижина Е.Г., Русских В.В., Матвеев К.И. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В РАСТВОРАХ Mo-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ	202
СД-II-28	<u>Юнусов М.П.</u> , Алиев Х.М., Молодоженюк Т.Б., Джалалова Ш.Б. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ	204

Секция Ш

Каталитическая полимеризация олефинов (новые каталитические системы, состав и строение катализаторов, кинетика полимеризации и структура полимеров)

СД-III-1	<u>Барабанов А.А.</u> , Букатов Г.Д., Захаров В.А. ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА (II)	206
СД-III-2	<u>Иванчева Н.И.</u> , Бадаев В.К., Хайкин С.Я., Рогозин Д.Г., Иванчев С.С. ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ БИС- ИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ БРОМИДА НИКЕЛЯ И БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА	208
СД-III-3	<u>Лебедев А.Ю.</u> , Воскобойников А.З. КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЕМ ВИНИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ «ОСЦИЛЛИРУЮЩИХ» КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ	209

СД-Ш-4	<u>Микенас Т.Б.</u> , Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Никитин В.Е., Захаров В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ЦИГЛЕРА – НАТТА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА	211
СД-Ш-5	<u>Муншиева М.К.</u> , Тагиев Д.Б., Абдуллаева Ф.А. ДИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ Ni(0), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КООРДИНАЦИОННОГО СВЯЗЫВАНИЯ	213
СД-Ш-6	<u>Панченко В.Н.</u> , Захаров В.А., Паукштис Е.А., Позименко В.А. ¹ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ СИСТЕМ Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO/Al(i-Bu)₃ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ SiO₂/MAO/Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ МЕТОДАМИ UV/vis И ИК СПЕКТРОСКОПИИ	215
СД-Ш-7	<u>Потапов А.Г.</u> , Букатов Г.Д., Захаров В.А. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННИХ ДОНОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ В ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Ц-Н: ВЛИЯНИЕ TiCl₄ И СОКАТАЛИЗАТОРА	217
СД-Ш-8	<u>Ришина Л.А.</u> , Галашина Н.М., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Клейнер В.И. ГОМО - И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА С α-ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	219
СД-Ш-9	<u>Рогозин Д.Г.</u> , Иванчева Н.И., Свиридова Е.В., Олейник И.И., Толстикова Г.А., Иванчев С.С. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФЕНОКСИ-ИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ	221
СД-Ш-10	<u>Семиколенова Н.В.</u> , Захаров В.А., Паукштис Е.А. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II)	222
СД-Ш-11	<u>Усманова М.М.</u> , Ортаев А.Е., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	224
	Список адресов участников	227
	Содержание	237

Конференция

***Молекулярный дизайн катализаторов
и катализ в процессах переработки углеводов
и полимеризации***

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Редакционная коллегия: чл.-корр. РАН В.А. Лихолобов
д.х.н. В.А. Захаров
д.х.н. В.К. Дуплякин

Составители: Л.Я. Старцева
Р.Х. Карымова
Технический редактор: Е.Л. Михайленко
Компьютерная обработка: Ю.В. Климова
Выпуск компакт диска: А.А. Спиридонов

Подписано в печать 25.05.2005

Формат 60x84/8

Печ. л. 31,00

Тираж 130