

Сибирское отделение Российской академии наук
Институт катализа им. Г.К. Борескова

IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова

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

13 – 16 апреля, 2010 г.
пос. Листвянка, Иркутской обл.

**СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

Новосибирск - 2010



ЕРМАКОВ Юрий Иванович (1935-1986)

Область научных интересов: металлокомплексный катализ, закрепленные на носителях металлокомплексы и кластеры, высокодисперсные металлические катализаторы, углеродные носители. Основоположник нового направления в гетерогенном катализе – закрепленные на носителях металлоорганические, кластерные и металлические катализаторы. Создал научную школу по целенаправленному синтезу активного компонента в нанесенных катализаторах.

В области гомогенного катализа изучил детальный механизм реакций селективного окисления и карбонилирования олефинов.

Выдвинул и реализовал идею об использовании особо прочных углеродных материалов типа "Сибунит" в качестве носителей катализаторов.

Впервые сформулировал представления о составе активного компонента окиснохромового катализатора полимеризации этилена.

Предложил оригинальный подход к приготовлению нанесенных катализаторов полимеризации, основанный на целенаправленном синтезе поверхностных металлоорганических соединений за счет взаимодействия органических соединений переходных металлов с гидроксильными группами оксидных носителей.

Впервые применил методы математического моделирования для анализа кинетики каталитической полимеризации олефинов. Предложил и обосновал оригинальный вариант проведения процесса полимеризации этилена в газофазном режиме.

Автор монографий: «Окиснохромовые катализаторы глубокой полимеризации», «Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе», «Catalysis by supported complexes».

ОРГАНИЗАТОРЫ СЕМИНАРА

- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
- Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
- Научный совет по катализу ОХНМ РАН, Москва
- Байкальский музей ИНЦ СО РАН, Листвянка



ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Российский фонд фундаментальных исследований



ПРЕДСЕДАТЕЛИ СЕМИНАРА

В.А. Лихолобов - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
В.А. Захаров - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Б.Н. Кузнецов - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Г.П. Белов (ИПХФ РАН, Черноголовка); В.И. Бухтияров (ИК СО РАН, Новосибирск);
М.Н. Варгафтик (ИОНХ РАН, Москва); В.К. Дуплякин (ИППУ СО РАН, Омск);
А.Л. Лapidус (ИОХ РАН, Москва); Г.В. Лисичкин (МГУ, Москва); Л.А. Новокшoнoвa
(ИХФ РАН, Москва); О.П. Парeнaгo (ИHXС РАН, Москва); А.Д. Пoмoгaйлo (ИПХФ
РАН, Черноголовка); В.А. Фиaлкoв (БМ ИHЦ СО РАН, Листвянкa); В.Б. Шур
(ИHЭOС РАН, Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Г.Д. Букaтoв (ИК СО РАН, Новосибирск); Р.Х. Кaрымoвa (ИППУ СО РАН, Омск);
А.В. Лaврeнoв (ИППУ СО РАН, Омск); О.Т. Русинeк (БМ ИHЦ СО РАН, Листвянкa);
В.В. Сaрaев (ИрГУ, Иркутск); А.Н. Стaрцeв (ИК СО РАН, Новосибирск); А.Ф. Шмидт
(ИрГУ, Иркутск); Н.В. Чeснoкoв (ИХХТ СО РАН, Красноярск)

Секретариат:

Л.Я. Стaрцeвa (ИК СО РАН, Новосибирск);
Г.И. Кузнeцoвa (ИК СО РАН, Новосибирск)

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

КЛ1 ÷ КЛ-11

**РАЗВИТИЕ ИДЕОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЁННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ЗАКРЕПЛЕНИЯ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА**

Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

val@ihcp.oscsbras.ru

Вопросы получения нанесённых металлических катализаторов и исследования их свойств на всём протяжении развития теории и практики катализа занимали главенствующую роль. Начиная с работ по концептуальным основам теории активных центров и мультиплетной теории катализа проблемы «точного» синтеза активных центров необходимой мультиплетности являлись ключевыми в плане проверки тех или иных теоретических представлений о строении активного центра конкретной каталитической реакции.

В докладе рассмотрены теоретические основы и практические результаты использования методов получения катализаторов, содержащих дисперсные частицы металлов. Основное внимание сосредоточено на системах, где в качестве носителей использовались силикагель, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и углерод. Продемонстрировано, что при использовании в качестве носителя силикагеля высокая дисперсность металла может быть достигнута при использовании комплексов металлов, лиганды которых могут легко отщепляться под действием гидроксильных групп силикагеля. Такие системы, однако, термически крайне нестабильны относительно сохранения высокой дисперсности частиц металла, но эта проблема может быть решена введением в поверхностный слой ионов элементов образующих химические связи с атомами диспергируемого металла. При использовании в качестве носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ процесс взаимодействия металлокомплекса с поверхностью носителя может сопровождаться не только образованием «поверхностного алюмината» но и дополнительной координацией иона металла с низкокоординированными ионами алюминия. Эта особенность взаимодействия приводит к возможности достижения более высокой дисперсности частиц металла и их более высокой термостабильности. При использовании в качестве носителя углеродных материалов главную роль в закреплении предшественников металлических частиц играет взаимодействие донорно-акцепторного типа, реализующееся за счёт наличия на поверхности углеродных материалов ненасыщенных углерод-углеродных связей.

КЛ-1

Обсуждены вопросы о причинах возникновения полидисперсных нанесенных металлических катализаторов. Показано, что эффективным путём решения этой проблемы является использование в качестве предшественника полиядерных комплексов или кластеров металлов. Приведены примеры применения нанесённых металлических катализаторов, характеризующихся узким распределением частиц металла по размеру, для решения ряда задач теории и практики катализа.

**ГОМОГЕННЫЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ:
ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД И УГЛЕРОД-ГЕТЕРОАТОМ**

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
val@ioc.ac.ru

В докладе рассматривается вопрос о взаимосвязи между гомогенными, гетерогенными и наноразмерными каталитическими системами при проведении реакций в жидкой среде (органические растворители, вода, ионные жидкости, расплавы и др.). Ключевое внимание уделяется описанию процесса вымывания атомов с поверхности наночастиц и его влиянию на активность и селективность катализаторов. В качестве примеров образования связей углерод-углерод взяты широко известные реакции кросс-сочетания, для которых получены данные с использованием трех типов каталитических систем. В качестве примеров образования связей углерод-гетероатом рассматриваются стерео- и региоселективные каталитические методы присоединения молекул со связями E-H и E-E к алкинам (E = S, Se, P), приводящие к получению важных классов соединений – функционализированных олефинов и диенов. Область применения реакций кросс-сочетания и реакций присоединения сфокусирована на проблемах тонкого органического синтеза [1-8].

Литература:

- [1.] Ananikov V. P., Orlov N. V., Beletskaya I. P., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7252.
- [2.] Ananikov V. P., Gayduk K. A., Beletskaya I. P., et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 2420.
- [3.] Ananikov V. P., Gayduk K.A., Beletskaya I. P., et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1149.
- [4.] Ananikov V. P., Khemchyan L. L., Beletskaya I. P., *Synlett*, **2009**, 2375.
- [5.] Ananikov V. P., Gayduk K. A., Orlov N. V., Beletskaya I. P., et al. *Chem. Eur. J.*, **2010**, in press.
- [6.] V. P. Ananikov, D. G. Musaev, K. Morokuma "Transition Metal Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation: The Key of Homogeneous Catalysis" in *Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis: A Knowledge-Base for Designing Efficient Catalysts*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [7.] Ananikov V.P., Musaev D.G., Morokuma K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2839.
- [8.] Анаников В.П., Белецкая И.П., *Российские нанотехнологии*, **2009**, т. 4, No 7-8, 56-67.

КЛ-3

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТИ
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

Новокшонова Л.А.¹, Мешкова И.Н.¹, Ушакова Т.М.¹, Крашенинников В.Г.¹,
Ладыгина Т.А.¹, Лейпунский И.О.², Жигач А.Н.²

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

²*Институт энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московская обл.*

lnov@chph.ras.ru

Для применения в современных промышленных производствах полиолефинов металлоценовых катализаторов необходима их иммобилизация на носителях.

Эффективным методом иммобилизации металлоценов является синтез алкилалюмоксанов непосредственно на поверхности носителя реакцией частичного гидролиза алкила алюминия подвижной водой носителя с последующим нанесением металлоцена. Свойства поверхностных алкилалюмоксанов как активаторов металлоценов, включая алкилирующую способность и возможность стабилизации ионных пар, зависит от природы алкильной группы, связанной с алюминием, природа металлоцена в этой проблеме также важна.

Структура синтезированных на поверхности гидратированных носителей (слоистого силиката, цеолита) алкилалюмоксанов (носитель- H_2O/AlR_3) сопоставлена со структурой коммерческого метилалюмоксана. Исследовано влияние природы алкильной группы (CH_3- , iBu_3-) в носитель- H_2O/AlR_3 на эффективность иммобилизованных на них цирконо- и гафноценов в полимеризации пропилена.

Рассмотрено влияние фиксации на поверхности носителей-активаторов *ansa*-металлоценовых прекатализаторов, различающихся типом симметрии, природы η -связанных лигандов, заместителей в лигандах, металла (Zr, Hf), на каталитические свойства сформированных нанесенных катализаторов в полимеризации пропилена (активность, микроструктуру полипропилена, молекулярно-массовые характеристики) в сравнении со свойствами аналогичных гомогенных систем.

На основании результатов исследования начальных стадий полимеризации этилена и пропилена методом ТПД-МС проанализирована энергетическая неоднородность активных центров иммобилизованных металлоценовых катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 08-03-01026а.

**КАТАЛИЗАТОРЫ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ
КОМПОНЕНТОМ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ И
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ**

Бухтияров В.И., Бекк И.Э.

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

Разработка методов тонкого регулирования дисперсности благородного металла на поверхности катализатора открывает возможности для изучения фундаментальных зависимостей между размером, состоянием наночастиц активного компонента, их детальной электронной структурой и собственно свойствами катализатора (активностью, селективностью, стабильностью), а в перспективе - для управления каталитической активностью в условиях конкретного химического процесса и практического использования наноразмерных эффектов. Имеется несколько таких методов, хорошо зарекомендовавших себя при конструировании модельных систем. Однако на реальных носителях приготовление нанесенных частиц благородного металла с узким распределением по размерам и однородными физико-химическими свойствами простыми технологичными способами без искусственной блокировки поверхности частиц посторонними реагентами, которые не могут не влиять на каталитические свойства, является весьма желательной, но трудно достижимой целью.

С целью направленного регулирования размеров частиц нанесенной платины или палладия были отработаны тонкости процедуры приготовления азотнокислых растворов предшественников, позволяющие получать пропиточные растворы с различной склонностью к гидролизу. При их использовании оказалось возможным готовить дисперсные образцы безхлоридных палладиевых и платиновых катализаторов на наиболее распространенных оксидных носителях с узким и контролируемым распределением наночастиц активного компонента по размерам. Показано, что нанесенные оксидные частицы, образующиеся в результате мягкой термоокислительной обработки, наследуют свои размер и структуру от стабильных трехмерных агрегатов коллоидных гидроксокомплексов, формирующихся еще в пропиточных растворах.

Рядом методов (ПЭМ ВР, РФА, хемосорбция водорода и ТПВ, РФЭС и XAFS) установлено, что варьированием условий нанесения на поверхности оксидного носителя можно получать три типа частиц активного компонента – металлические,

КЛ-4

оксидные и металл-оксидные, причем последние наиболее активны в реакциях полного окисления углеводородов [1]. С помощью *in situ* РФЭС было показано, что, несмотря на изменения зарядовых состояний активного компонента в реакционных условиях, отличия типов нанесенных частиц сохраняются даже в условиях такого высокотемпературного процесса, как полное окисление метана.

Благодаря использованию приготовленных серий образцов катализаторов, выявлены прямые корреляции между размером частиц активного компонента и каталитической активностью для некоторых процессов полного окисления и гидрирования. Двойственный характер влияния размеров частиц на потребительские характеристики катализаторов показан на примере полного окисления пропана – мелкие частицы активного компонента снижают температуры зажигания, а более крупные увеличивают конверсию реагентов. На платиновых катализаторах в процессах полного окисления характер размерного эффекта изменяется при увеличении длины углеродной цепи. Если при окислении метана и этана зависимость активности от дисперсности имеет колоколообразный характер (максимальная УКА наблюдается для размеров частиц Pt около 2-3 нм), то, начиная с пропана, проявляется классический антибатный размерный эффект, при котором удельная активность уменьшается с увеличением дисперсности [2]. При гидрировании ацетилена на платине различие размерных эффектов для основной и побочных реакций открывает возможность управления селективностью процесса. В то же время на палладиевых катализаторах удельная каталитическая активность повышается с ростом размеров частиц вне зависимости от длины цепи углеводорода и характера процесса – окисление или гидрирование.

Противоположная зависимость селективности попарного присоединения пара-водорода к пропилену от размера частиц для платины и палладия продемонстрирована благодаря использованию индуцированной пара-водородом поляризации [3]. Обнаруженный эффект может использоваться для получения гипер-поляризуемых контрастеров в биомедицинских приложениях.

Установленные размерные эффекты, оптимизация химического состояния и характера взаимодействия с поверхностью носителя могут быть использованы для разработки более активных и селективных катализаторов окисления и гидрирования при минимальном содержании благородного металла.

Литература:

[1.] I.E. Beck, V.I. Bukhtiyarov, I.Yu. Pakharukov, V.I. Zaikovsky, V.V. Kriventsov, V.N. Parmon. *J. Catal.*, 268 (2009) 60.

[2.] Гололобов А.М., Бекк И.Е., Брагина Г.О., Зайковский В.И., Аюпов А.Б., Телегина Н.С., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю. *Кин. Кат.*, 50 (2009) 864.

[3.] Kovtunov K.V., Beck I.E., Bukhtiyarov V.I., Koptyug I.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 1492.

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ – ОТ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ К КАТАЛИТИЧЕСКИ
АКТИВНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Ахмадуллина Н.С., Черкашина Н.В.,
Якушев И.А., Моисеев И.И.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

wahr36@gmail.com

Модификация металлов платиновой группы добавками неблагородных металлов способна существенно менять каталитические свойства исходного комплекса благородного металла. Как правило, благородный металл и модифицирующие добавки вводят в состав катализатора отдельно в виде соответствующих солей. Химические реакции, протекающие в ходе приготовления модифицированного катализатора, сложно проконтролировать. В большинстве случаев состав и строение образующихся при этом соединений не известны. В качестве альтернативы в настоящей работе предлагается заранее синтезировать координационное или металлоорганическое соединение, содержащее в одной молекуле благородный металл и металл-модификатор, и проследить контролируемым образом за его химическими превращениями в процессе приготовления катализатора.

Известно большое число би- и полиядерных координационных соединений палладия и платины, содержащих переходные или пост-переходные металлы. В большинстве случаев такие комплексы содержат N-, P-, S- или галогенидные донорные лиганды. Вычленив эффект, вызванный дополнительным металлом, на фоне эффектов, обусловленных такими лигандами, крайне трудно, а получаемые металлические материалы, как правило, не удается избавить от примеси нитридов, фосфидов или сульфидов соответствующих неблагородных металлов.

Недавно мы синтезировали и структурно охарактеризовали методом РСА серию гетеробиметаллических комплексов палладия(II), в которых атомы Pd^{II} связаны с атомами переходных (Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Ag^I, Au^{III}), пост-переходных (Zn^{II}), щелочноземельных (Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II}) и редкоземельных (Ce^{IV}, Nd^{III}, Eu^{III}, Sm^{III}, Tm^{III}, Yb^{III}) металлов с ацетатными или пивалатными мостиковыми группами. В этих соединениях атом палладия прочно связан с атомом дополнительного металла карбоксилатными

КЛ-5

мостиками и находится на расстоянии, близком к сумме ковалентных радиусов. Полученные комплексы и продукты их превращений могут представить интерес в качестве исходных соединений для получения каталитически активных нанокластеров и наноматериалов.

В докладе обсуждаются кристаллическая структура, термические и редокс-превращения указанных гетерометаллических комплексов, а также активность и селективность приготовленных из них гетерогенных катализаторов в реакциях избирательного гидрирования ацетилена в этилен, алкилирования изобутана и гидроолигомеризации бутенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№№ 09-03-12114 и 09-03-00514), Фонда Президента РФ (НШ-1733.2008.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 18).

Литература:

- [1.] Н.Ю. Козицына, С.Е. Нефедов, Ж..В. Доброхотова, В.Н. Икорский, И.П. Столяров, М.Н. Варгафтик, И.И. Моисеев, *Росс. нанотехнологии* **3–4** (2008) 100–114.
- [2.] N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 2072.
- [3.] O. P. Tkachenko, A. Yu. Stakheev, L. M. Kustov, I. V. Mashkovsky, M. van den Berg, W. Grünert, N. Yu. Kozitsyna, Zh. V. Dobrokhotova, V. I. Zhilov, S. E. Nefedov, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev. *Catalysis Letters* **112** (2006) 155–161.

ПРИВИТЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Лисичкин Г.В.

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

lisich@petrol.chem.msu.ru

Профессор Ю.И. Ермаков является одним из пионеров химии привитых поверхностных соединений. Его фундаментальные исследования в области синтеза гетерогенных металлокомплексных катализаторов прочно вошли в историю науки о катализе. Поддержанные Ю.И. Ермаковым наши работы в этой области, начатые с ориентации на применение в гетерогенном катализе, постепенно переместились в область синтеза селективных сорбентов, а затем поверхностно-модифицированных материалов самого различного назначения.

Поверхностно-модифицированный материал – это твердое тело, физические свойства которого определяются носителем (подложкой, матрицей), а химические – молекулярной природой привитого к поверхности носителя слоя молекул [1]. В докладе последовательно рассматриваются результаты химического модифицирования поверхности гидроксильрованных подложек (преимущественно оксидных), наноалмазов детонационного синтеза, массивных и высокодисперсных благородных металлов, наночастиц ионных кристаллов. Обсуждаются основные пути практического использования таких материалов.

Химическое модифицирование поверхности пористых оксидов, основанное на взаимодействии поверхностных гидроксильных групп с кремний- и фосфорорганическими соединениями, – традиционный путь синтеза селективных сорбентов и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, а также сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1].

Разработаны методы химического модифицирования поверхности частиц наноалмазов детонационного синтеза широким набором функциональных групп [2].

Химическое модифицирование плоских поверхностей золота и серебра позволяет синтезировать рецепторные элементы остроселективных сенсоров. Регулирование гидрофильно-липофильных свойств поверхности наночастиц серебра может быть проведено путем закрепления на их поверхности привитых слоев функционализированных тиолов или четвертичных аммониевых оснований [3].

КЛ-6

Химическое модифицирование поверхности наночастиц ионных кристаллов основано на комплексообразовании между ионом металла, находящимся на поверхностной грани кристалла, и модифицирующим хелатирующим лигандом. В качестве объектов исследования использованы нерастворимые соли: фториды европия и лантана, а также сульфиды меди и цинка. Лигандами для редкоземельных ионов служили (пиридилазо)резорцин, 4-(2-пиридилазо)-2-нафтол, ЭДТА-Na, *o*-фенантролин, ацетилацетон, дибензоилметан, лимонная кислота; для меди и цинка – додецилмеркаптан, цистеин и аминокислоты.

Модифицирование поверхности высокодисперсного гидроксилпатита антибиотиками позволяет получать материалы пролонгированного действия для остеопластики.

Приводятся методы синтеза и свойства гетероповерхностных сорбентов – сорбционных материалов, у которых поверхность пор покрыта привитым слоем молекул одного типа, а внешняя поверхность модифицирована молекулами другого типа [1]. Закрепление на внешней поверхности пористого носителя наночастиц является принципиальной особенностью гетероповерхностных сорбентов. Применение таких материалов в ВЭЖХ позволяет разделять низко- и высокомолекулярные соединения в одной пробе.

Рассматриваются методы получения и свойства рабочих тел, предназначенных для демпфирования механических колебаний за счет вдавливания несмачивающей жидкости в лиофобные нанопоры твердого тела. Существенно, что применение в качестве жидкости водных растворов требует предварительной ковалентной гидрофобизации поверхности нанопор [4].

Особое место среди поверхностно-модифицированных наноматериалов занимают материалы с молекулярными отпечатками. В докладе обсуждаются методы синтеза и применение таких материалов в качестве селективных сорбентов и катализаторов [5].

В заключение анализируются перспективные направления работ в области создания новых поверхностно-модифицированных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-03-00511)

Литература:

- [1.] Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан и др. Химия привитых поверхностных соединений. М., Физматлит, 2003, 592 с.
- [2.] Г.В. Лисичкин, В.В. Корольков, Б.Н. Тарасевич, И.И. Кулакова, А.В. Карпухин. // Изв. Академии наук, Серия химическая, 2006, №12, с.2130-2137.
- [3.] А.Ю. Оленин, Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, Г.В. Лисичкин, // Коллоидный журнал 2008, т. 70, № 1, с. 71-76.
- [4.] В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, А.М. Грехов, Г.В. Лисичкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // ЖЭТФ, 2005, т.127, №2, с.431-444.
- [5.] Г.В. Лисичкин, Ю.А. Крутяков // Успехи химии, 2006, т. 75, №10, с.998-1017.

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Лавренов А.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

lavr@ihcp.oscsbras.ru

Благодаря разработке новых способов получения этилена из природного газа процесс его олигомеризации в настоящее время может рассматриваться как одна из важных ступеней в рамках известных технологических концепций «газ в жидкость». При этом основным направлением в совершенствовании катализаторов олигомеризации становится получение в качестве целевых продуктов изоалкенов C_{5+} , которые могут являться основой для получения экологически чистых моторных топлив.

Наиболее перспективными катализаторами синтеза изоалкенов из этилена считаются твердые бифункциональные системы, получаемые обработкой кислотных носителей (силикагель, аморфные алюмосиликаты, цеолиты, сульфат-, молибдат-, вольфраматсодержащие оксиды алюминия, циркония, титана) солями никеля с последующим прокаливанием. Предполагают, что в качестве центров активации этилена на таких катализаторах выступают катионы Ni^+ , формируемые под действием реакционной среды в ходе олигомеризации. Образующийся в результате димеризации этилена бутен-1 подвергается изомеризации на кислотных центрах, что в дальнейшем обеспечивает формирование широкого спектра алкенов C_{5+} именно изостроения. К недостаткам известных никельсодержащих катализаторов олигомеризации этилена относятся либо сложность получения, либо высокая стоимость, а в большинстве случаев низкая селективность олигомеризации этилена в жидкие продукты.

Основной целью данной работы было создание нового эффективного катализатора олигомеризации этилена в изоалкены C_{5+} на основе системы $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. На первом этапе исследований проводилась оптимизация химического состава и условий получения боратсодержащего оксида алюминия как кислотного носителя, необходимого для формирования каталитически активных состояний никеля и протекания процессов образования более высокомолекулярных изоалкенов. В результате по данным методов ДСК, РФА и ПЭМ показано, что введение ортоборной кислоты в псевдобемит препятствует кристаллизации оксида алюминия в ходе последующей термической обработки за счет химического взаимодействия,

КЛ-7

обусловленного, по-видимому, образованием алюмоборатов. Боратсодержащий оксид алюминия с содержанием B_2O_3 20-25 мас%, полученный в результате прокаливания при температурах 550-600°C, является практически аморфной системой с развитой удельной поверхностью (270 м²/г), отличающейся по сравнению с $\gamma-Al_2O_3$ повышенным в 1.5-2 раза количеством кислотных центров и высокой активностью в реакциях изомеризации и олигомеризации н-бутенов.

На втором этапе исследований для системы $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$, получаемой путем пропитки алюмоборатного носителя (20 мас% B_2O_3) раствором нитрата никеля с последующим прокаливанием при 500°C, был выявлен экстремальный характер зависимости активности катализатора в олигомеризации этилена от содержания NiO, максимум которой расположен в интервале 4.86-9.31 мас.%. Показано, что в образцах, содержащих до 23.2 мас.% NiO, оксид никеля находится в рентгеноаморфном высокодисперсном состоянии с размером частиц 2-3 нм. Кроме того, сопоставление данных каталитических и спектральных исследований (ИК, ИК адсорбированного CO, ЭСДО), а также данных ПЭМ позволило прийти к выводу, что активация этилена на катализаторе $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ определяется наличием катионов Ni^{2+} , находящихся в химическом взаимодействии с носителем, которые при начале процесса олигомеризации и переходят в катионы Ni^+ , являющиеся, как следует из ранее проведенных исследований, действительными центрами активации этилена. Варьирование условий олигомеризации в широких пределах показало, что при формально газофазном режиме проведения процесс протекает по цепному механизму, т.е. почти исключительно контролируется никелевыми активными центрами катализатора. При этом для описания общего превращения этилена применимо кинетическое уравнение первого порядка ($k_0=0.21 \text{ ч}^{-1}$, $E_a = 15.2 \text{ кДж/моль}$), а молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации соответствует распределению Шульца-Флори с параметром распределения α равным 0.15. Проведение процесса в жидкой фазе характеризуется высоким вкладом вторичных олигомеризационных процессов, по-видимому, протекающих с активным участием кислотных центров носителя $B_2O_3-Al_2O_3$ и обеспечивающих преимущественное образование продуктов C_{8+} . Последнее определяет перспективность практического использования катализатора, который (4.86 мас% NiO) в частности при температуре 200°C, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи этилена 1.1 ч⁻¹ обеспечивает практически полное превращение этилена при выходе жидких продуктов олигомеризации до 90.0 мас%, суммарное содержание алкенов C_{8+} в которых составляет 89.0 мас%.

**АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И
ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА,
ВАНАДИЯ И ХРОМА**

Талзи Е.П.

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

В лекции представлены результаты изучения природы активных центров трёх типов каталитических систем: (1) бис(иминопиридиновые) комплексы кобальта(II), активированные MAO, AlMe₃ и AlMe₃/[CPh₃][B(C₆F₅)₄]; (2) полифенолятные комплексы ванадия(V), активированные AlEt₂Cl и AlEt₂Cl/этилтрихлорацетат(ЕТА); (3) комплексы хрома(III) с пирролом, активированные AlEt₃ и AlEt₃/AlEt₂Cl. Первые две системы осуществляют полимеризацию этилена, последняя способна вести селективное превращение этилена в 1-гексен.

Если для бис(иминопиридиновых) комплексов железа(II), активированных MAO и AlMe₃, существует ясное представление о природе активных центров полимеризации [1], то для родственных комплексов кобальта(II) подобные данные до недавнего времени отсутствовали. В результате выполненного исследования [2] было установлено, что в каталитических системах LCo^{II}Cl₂/MAO и LCo^{II}Cl₂/AlMe₃/[CPh₃][B(C₆F₅)₄] образуются ионные пары [LCo^{II}(μ-Me)₂AlMe₂]⁺[A]⁻, [LCo^{II}Me(S)]⁺[A]⁻ и [LCo^I(S)]⁺[A]⁻ (L = бис(имино)пиридиновый лиганд; [A]⁻ = [Me-MAO]⁻ или [B(C₆F₅)₄]⁻; S = растворитель или вакантное координационное место), а в каталитических системах LCo^{II}Cl₂/AlMe₃ – нейтральные комплексы LCo^I(μ-Me)(μ-Cl)AlMe₂ и LCo^I(μ-Me)₂AlMe₂. Однако при добавлении мономера (C₂H₄) разница в природе комплексов, существующих в каталитических системах LCo^{II}Cl₂/AlMe₃ и LCo^{II}Cl₂/MAO, нивелируется. В случае LCo^{II}Cl₂/MAO добавление этилена приводит к быстрому превращению присутствующих в растворе комплексов кобальта в ионные пары типа [LCo^I(η-C₂H₄)]⁺[A]⁻, а в случае AlMe₃ – в [LCo^I(η-C₂H₄)]⁺[AlMe₃Cl]⁻. Близкое строение данных ионных пар хорошо согласуется со схожими каталитическими свойствами для систем LCo^{II}Cl₂/AlMe₃ и LCo^{II}Cl₂/MAO.

Изучение природы активных центров ванадиевых катализаторов полимеризации осложнено парамагнетизмом присутствующих в растворе ванадиевых частиц. Мы использовали ЭПР спектроскопию для изучения комплексов V(IV), возникающих при

КЛ-8

взаимодействии полифенолятных комплексов V(V) ($LV^V=O$) с AlR_2Cl и AlR_3 в отсутствие и в присутствии этилтрихлорацетата (ЭТА) ($R = Et, Me$) [3-5]. Установлено, что на начальном этапе реакции, в зависимости от природы алюминий органического соединения, образуются комплексы V(IV) предполагаемого строения $LV^{IV}R(AlR_2Cl)$ и $LV^{IV}R(AlR_3)$, где L – полифенолятный лиганд. Полимеризационная активность систем $LV^V=O/AlEt_2Cl/ЭТА$ коррелирует с содержанием в них комплексов $LV^{IV}R(AlR_2Cl)$. Данный результат свидетельствует в пользу того, что комплексы типа $LV^{IV}R(AlR_2Cl)$ могут выступать в роле активных центров полимеризации этилена или их предшественников. Интересно, что комплексы $LV^{IV}R(AlR_3)$, возникающие в системах $LV^V=O/AlEt_3/ЭТА$, инертны в полимеризации этилена. Причина резкого различия в активирующей способности $AlEt_2Cl$ и $AlEt_3$ пока не ясна.

В настоящее время имеется только один пример промышленного процесса фирмы Phillips, в котором осуществляется селективная каталитическая тримеризация этилена. Катализатор для данного процесса получают при взаимодействии 2-этилгексаноата хрома(III) ($Cr(ЭН)_3$), 2,5-диметилпиррола, $AlEt_3$ и $AlEt_2Cl$ в мольном соотношении 1:3:7,8:10,8. Общеизвестно, что каталитическая тримеризация протекает по металлоциклическому механизму. Однако не ясно, какова степень окисления хрома в составе активного центра тримеризации (+1 или +2). Исследование каталитических систем $Cr(acac)_3/pyrrol/AlEt_3/AlEt_2Cl$ и $Cr(ЭН)_3/pyrrol/AlEt_3/AlEt_2Cl$, выполненное нами при помощи спектроскопии ЭПР, показало, что в данных системах присутствуют как комплексы Cr(I), так и комплексы Cr(III). Выход продукта тримеризации – 1-гексена коррелирует с концентрацией комплексов Cr(I) в реакционном растворе, что свидетельствует в пользу того, что в составе активных центров тримеризации этилена хром находится в одновалентном состоянии.

Литература:

- [1.] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, *Organometallics*, **2009**, 28, 3225-3232.
- [2.] I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, A. N. Bushmelev, K. P. Bryliakov, O. Y. Lyakin, V. A. Zakharov, C. Redshaw, E. P. Talsi, *Organometallics*, **2009**, 28, 6003-6013.
- [3.] I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, K. P. Bryliakov, V. A. Zakharov, C. Redshaw, E. P. Talsi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 303, 23-29.
- [4.] I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, K. P. Bryliakov, A. A. Shubin, V. A. Zakharov, C. Redshaw, E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 542-548.
- [5.] I. E. Soshnikov, N. V. Semikolenova, A. A. Shubin, K. P. Bryliakov, V. A. Zakharov, C. Redshaw, E. P. Talsi, *Organometallics*, **2009**, 28, 6714-6720.

КОНЦЕПЦИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ

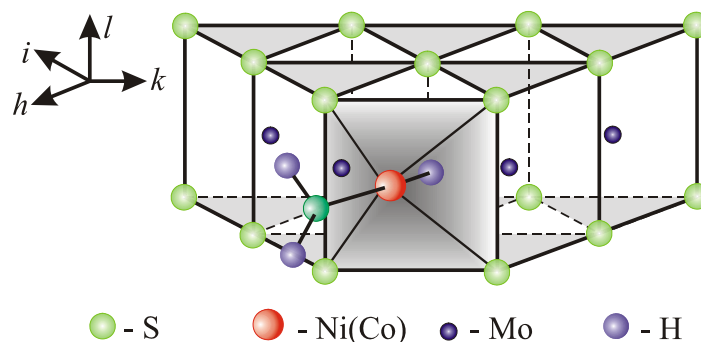
Старцев А.Н.

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

startsev@catalysis.nsk.su

В настоящее время существуют две кислотно-основные теории для гомогенной среды – теория Бренстеда и теория Льюиса. Обе теории применимы для гетерогенного катализа. В данной работе будет показано, что механизм реакции гидрогенолиза C – S – связи на сульфидных катализаторах гидроочистки может быть описан в рамках льюисовской кислотно-основной теории.

1. Молекулярная и электронная структура активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки

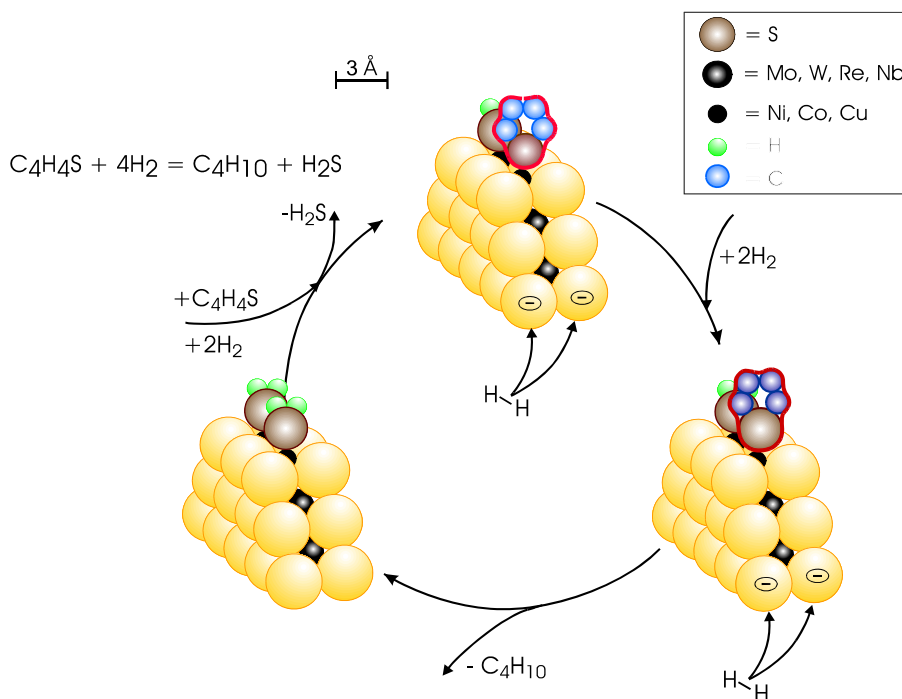


Активный компонент представляет собой электронейтральную макромолекулу одиночного пакета MoS_2 (WS_2) с атомами Ni или Co, локализованными в его боковой грани. Принципиальной особенностью структуры является водород, окклюдированный в матрицу активного компонента и находящийся в центре «пустой» тригональной призмы из шести атомов серы под атомом Ni (Co) на расстоянии 1.5 Å. Окклюдированный водород появился в структуре активного компонента в результате его окислительного присоединения к активному атому металла в процессе осернения катализаторов. Именно окклюдированный водород создает необходимую электронную d^6 конфигурацию активного атома металла Ni(IV) или Co(III), которые являются

КЛ-9

льюисовскими кислотными центрами с двумя вакантными d_{z^2} и d_{xy} орбиталями, поэтому они эффективно взаимодействуют с донорной молекулой тиофена.

2. Механизм реакции гидрогенолиза C – S – связи



Каталитический цикл реакции гидрогенолиза тиофена протекает в координационной сфере электронейтральной молекулы активного компонента без участия в катализе структурообразующих атомов серы. Активными центрами активации молекулы тиофена являются льюисовские кислотные центры Ni(IV) или Co(III), на вакантные d_{z^2} и d_{xy} орбитали которых передается электронная плотность с донорной молекулы тиофена – основания Льюиса. Активация водорода протекает на спаренных атомах серы, ограничивающих электронейтральную макромолекулу активного компонента. Движущей силой этого процесса является наличие связи сера – сера, поэтому эти атомы выступают в роли льюисовских основных центров. Высокая скорость каталитического процесса и низкие значения энергии активации обеспечиваются быстрой передачей электронов и протонов по системе химических связей внутри электронейтральной макромолекулы активного компонента.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖЕК ИЗ
ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ПАЛЛАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Чесноков Н.В., Микова Н.М., Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

cnv@icct.ru

Палладиевые катализаторы широко используются в различных процессах, охватывающих практически весь спектр реакций органического синтеза. В последнее время большое внимание уделяется разработке новых типов углеродных подложек (УП) и изучению влияния характеристик носителя на структуру и свойства катализаторов Pd/C. Одним из перспективных направлений является создание углеродных носителей на основе недорогих природных материалов, например растительных полимеров, природных графитов и антрацита и катализаторов на их основе.

В работе представлены результаты изучения влияния природы исходного сырья и способа приготовления на текстурные характеристики полученных нанопористых углеродных материалов, характер распределения, размер и структуру частиц Pd, нанесенного на такие подложки, и его каталитические свойства в реакциях гидрирования олефинов.

Различные нанопористые углеродные подложки были приготовлены термообработкой интеркалированного природного графита, химически модифицированного антрацита, целлюлозных волокон и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Палладий наносили пропиткой углеродных подложек водно-спиртовым раствором H_2PdCl_4 . Содержание Pd в образцах составляло 1,0 масс.%.

Данные о структурных и текстурных характеристиках УП получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и на основании анализа изотерм адсорбции N_2 (77 К) и CO_2 (273 К). Информация о размере частиц нанесенного палладия и их распределении получена методом ПЭМ высокого разрешения.

Полученные УП отличались друг от друга структурными характеристиками, природой и соотношением кислотных и электронодонорных функций.

Известно, что в образцах терморасширенных графитов (ТРГ) кислотные центры представлены остаточными анионами кислот (NO_3^- , SO_4^-), используемых для интеркалирования, а электронодонорные свойства обусловлены наличием сопряженных областей на поверхности графита. В меньшей степени это относится к УП, полученным из модифицированных кислотами антрацитов, поскольку в последних интеркаляции подвергаются только графитизированные участки поверхности. Электронодонорные

КЛ-10

центры также присутствуют и на поверхности УП, полученных карбонизацией МКЦ и целлюлозных волокон. Наличие этих центров проявляется в восстановлении ионов Pd^{2+} до нульвалентного палладия в процессе адсорбции H_2PdCl_4 на поверхности УП. При этом размер частиц нанесенного Pd и характер их распределения на углеродной поверхности будет определяться способом приготовления углеродной подложки.

Установлено, что образцы ТРГ являются преимущественно микропористыми. В зависимости от условий интеркалирования и термообработки средняя ширина пор для них варьируется от 0,77 до 0,92 нм, поверхность по БЭТ от 12 до 33 $\text{м}^2/\text{г}$. УП из химически модифицированных антрацитов, также имеют развитую микропористую структуру. Величина поверхности БЭТ для них варьируется от 280 до 1150 $\text{м}^2/\text{г}$, средняя ширина пор от 1,5 до 1,9 нм. Для углеродных подложек из МКЦ и целлюлозного волокна характерна мезопористая структура, представленная порами с размерами от 4,5 до 10,0 нм, а удельная поверхность по БЭТ достигает 1000 $\text{м}^2/\text{г}$.

При нанесении H_2PdCl_4 на углеродные подложки из ТРГ или антрацитов происходит частичное или практически полное восстановление Pd, в зависимости от способа их приготовления. На ТРГ, полученном через стадию интеркалирования HNO_3 , наблюдалось равномерное распределение частиц палладия размером 2-4 нм. Это образец устойчив к спеканию при восстановлении в H_2 при 150 °С. На ТРГ, приготовление которого включало интеркалирование графита HNO_3 и CH_3COOH частицы Pd размером от 1 до 4 нм преимущественно сгруппированы в кластеры, достаточно равномерно распределенные на углеродной поверхности. Восстановление этого образца H_2 при 150 °С сопровождается заметным спеканием нанесенного Pd с образованием агрегатов металла дендритного строения. Для подложек из химически модифицированных антрацитов наблюдалось равномерное распределение частиц металлического Pd со средним размером около 2 нм.

На УП из целлюлозного волокна, благодаря наличию развитой нанопористой структуры, представленной практически однородными по размерам порами, достигается равномерное распределение Pd. Преимущественный размер частиц нанесенного Pd составляет 4-5 нм. Преобладающий размер частиц нанесенного Pd на УП, полученных карбонизацией МКЦ, составляет 1-2 нм, и они равномерно распределены на углеродной поверхности. Также наблюдаются ассоциаты палладия, которые состоят из частиц металла с размером около 5 нм, а размеры ассоциатов составляют около 50 нм. Наноразмерные частицы Pd на подложках из целлюлозных материалов устойчивы к спеканию в токе H_2 при 150 °С.

Обнаружено существенное влияние природы УП на каталитические свойства Pd катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования гексена-1 и циклогексена. Наиболее высокую активность в гидрировании олефинов проявляют катализаторы, содержащие ассоциаты наноразмерных частиц металла. Катализаторы, в которых значительная часть частиц Pd локализована в микропорах УП, имеют низкую гидрирующую активность.

ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК АКТИВНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Захаров В.А

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

zva@catalysis.ru

Представление о возможности образования гидридов титана как промежуточных соединений при полимеризации олефинов на катализаторах Циглера-Натта было сформулировано много лет назад на основании кинетических данных о регулировании молекулярной массы полимера при полимеризации в присутствии водорода. Предполагается, что в этом случае протекает реакция гидрогенолиза по связи титан-полимер с образованием гидрида титана (промежуточное соединение), которое алкилируется мономером с образованием новой полимерной цепи.

В начале 70х годов по инициативе Ю.И. Ермакова в Институте катализа были начаты работы по синтезу и исследованию нанесенных катализаторов нового типа, получаемых при взаимодействии металлоорганических соединений различного состава с оксидными носителями. В этих работах нам впервые удалось идентифицировать методом ИК спектроскопии поверхностные гидриды Zr(IV), а позднее Ti(IV) и Hf(IV), исследовать их реакционную способность при взаимодействии с различными субстратами и установить их прямое участие в процессах алкилирования (образования активных центров).

В настоящем докладе обсуждаются экспериментальные данные, полученные в нашей лаборатории в последние годы, позволяющие объяснить некоторые кинетические особенности полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах различного состава с точки зрения образования в качестве промежуточных соединений поверхностных гидридов переходных металлов и их активного участия в дезактивации и регенерации активных центров. К числу рассматриваемых кинетических проявлений относятся:

- 1) «активирующий» эффект водорода при полимеризации пропилена на нанесенных титанмагниевого катализаторах;
- 2) «активирующий» эффект водорода при полимеризации этилена на нанесенных катализаторах на основе бис-иминопиридинных комплексов Fe(II);
- 3) образование поверхностных гидридов различного типа как причина появления зависимости числа активных центров от температуры полимеризации.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция I

**Катализ в процессах переработки
углеводородного сырья**

УД₂₀-I-1 ÷ УД₂₀-I-7, УД₁₀-I-1 ÷ УД₁₀-I-19

Секция II

Каталитическая полимеризация олефинов

УД₂₀-II-1 ÷ УД₂₀-II-6, УД₁₀-II-1 ÷ УД₁₀-II-12

Секция III

Металлокомплексный катализ

УД₂₀-III-1 ÷ УД₂₀-III-7, УД₁₀-III-1 ÷ УД₁₀-III-17

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА И АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Ечевский Г.В.

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

egv@catalysis.ru

Глубина переработки нефти в России невысока по сравнению с развитыми странами. За редким исключением по различным нефтеперерабатывающим комплексам она составляет от 50 до 75%. К тому же мощности большинства крупных НПЗ загружены в среднем за год на 65 %. Улучшение стратегически приоритетных катализаторов крекинга, риформинга и гидроочистки позволяет увеличить выход целевых продуктов, но не решает проблемы более глубокой переработки сырья.

В настоящее время в России доля процессов глубокой переработки составляет менее 20 % от объемов первичной переработки. Способы переработки нефтяных остатков можно разделить на три категории: прямые, комбинированные и нетрадиционные. Прямые и комбинированные способы могут быть реализованы только на крупных НПЗ, т.к. требуют наличия нескольких крупнотоннажных процессов. Нетрадиционные способы переработки нефтяных остатков, могут привести к увеличению глубины переработки нефти как на существующих крупных НПЗ, так и при модернизации мини- и малых НПЗ. Это такие способы, как воздействие различными полями, электронно-стимулированный крекинг, ультразвуковая обработка, СВЧ-обработка, электро-магнитная обработка, кавитационные устройства и т.п. Например, кавитационные методы воздействия, совмещенные с висбрекингом, понижают температуру висбрекинга почти на 100 градусов. Являясь относительно малозатратными, эти методы могут быть реализованы как на крупных, так и на малых и мини—НПЗ. По данным информационного центра «Картес», в настоящее время в России легально существуют 80, и строится 29 мини-НПЗ различной мощности («Нефтегазовая вертикаль», 2008 г). Для малых и мини-НПЗ использование нетрадиционных методов глубокой переработки потребует наличия процессов облагораживания полученных продуктов. И эти методы также должны быть нетрадиционными (БИМТ, Цеоформинг и т.п.). Учитывая положение дел в России и современные тенденции переработки тяжелого сырья в мире, необходимо понимать, что даже при наличии новых разработок реально увеличить глубину переработки

УД₂₀-I-1

возможно только при модернизации существующих и строительстве новых производств.

Сегодня в России на нефтяных промыслах сжигается по самым минимальным оценкам более 20 млрд. м³, по максимальным оценкам 60 млрд. м³ ПНГ в год. Стратегия ОАО «Газпром» по увеличению глубины переработки попутного нефтяного газа до 2015 года предусматривает следующие варианты утилизации – закачка в пласт, сдача в сети Газпрома, сбор и поставка на ГПЗ, выработка тепловой и электроэнергии, сжижение.

Сравнительный анализ этих технологий утилизации ПНГ объемом 50 млн. м³ в год (средний объем, сжигаемый на одном факеле), включая даже установки отечественного изготовления по получению метанола, показывает, что все они являются убыточными и могут быть использованы только по причине жесткой необходимости гашения факелов и улучшения экологии. В то же время производство синтетической нефти по технологии GTL двухстадийного жидкофазного синтеза на блочно-модульных комплексах непосредственно на местах добычи окупается и дает дополнительные преимущества, такие как:

- возможность транспорта продукции обычными имеющимися способами;
- низкая стоимость (по сравнению с ШФЛУ) при использовании в качестве сырья для нефтехимии;
- при сочленении с некоторыми новыми нетрадиционными технологиями возможность получать из синтетической нефти моторные топлива, соответствующие евростандартам, непосредственно на местах добычи.

В мире существует технология ароматизации пропан-бутановой фракции CYCLAR - совместная разработка «Бритиш Петролеум» и «Юниверсал Ойл Продактс». Для процесса используется установка с движущимся слоем катализатора, разработка фирмы «Юниверсал Ойл Продактс», с регенерацией закоксованного катализатора вне реактора и рециркуляцией не превращенных продуктов. Для регенерации используется система, коммерциализованная в 1971 году в технологии Платформинг.

В отличие от существующей в мире технологии CYCLAR, требующей огромных капитальных вложений и окупающейся только при очень больших мощностях, в разработанной в Институте катализа технологии ароматизации ПНГ процесс проводится в неподвижном слое катализатора. Это позволяет в несколько раз уменьшить капитальные затраты на комплекс, в результате чего технология становится рентабельной при малых мощностях.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Алиев Р.Р.

ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,

Москва

arr11@mail.ru

Важнейшие задачи, стоящие перед отечественной нефтепереработкой являются: углубление переработки нефти, переход на производство экологически чистых топлив и улучшение экологии вблизи нефтеперерабатывающих предприятий.

Указанные проблемы могут быть решены за счёт внедрения таких каталитических процессов как каталитический крекинг, гидрокрекинг, гидроочистка, изомеризация, висбрекинг и др.

Эффективность указанных процессов во многом определяется свойствами применяемых катализаторов.

Этим можно объяснить всё повышающийся мировой спрос на катализаторы для процессов нефтепереработки. Основной прирост спроса на катализаторы будет наблюдаться в Азиатско-Тихоокеанском регионе, особенно в Китае.

Увеличение спроса на катализаторы связано также с необходимостью получения экологически чистых топлив ввиду введения новых более жёстких стандартов во многих странах мира.

В настоящей работе проведён анализ отечественного рынка катализаторов, показана загруженность катализаторных предприятий, показаны основные направления в производстве катализаторов.

За последние 15 лет производство катализаторов в нашей стране уменьшилось по некоторым направлениям в 7–10 раз. В частности, в настоящее время из девяти установок крекинга с микросферическим катализатором семь полностью используют импортные катализаторы. В стране не производится в промышленных условиях катализатор гидрокрекинга газойлей. Ситуация продолжает ухудшаться потому, что нефтяные компании предпочитают приобретать установки с катализаторами, т.к. зарубежные фирмы только при этом гарантируют качество получаемых продуктов.

УД₂₀-I-2

Несколько лучшее положение сложилось в производстве катализаторов гидроочистки: около 60% установок используют катализаторы Ангарска, Новокуйбышевска и Рязани.

Ряд компаний, несмотря на дешевизну отечественных катализаторов, предпочитают закупать импортные. В результате отечественный рынок катализаторов в целом на 60–65% занят зарубежными компаниями. Следует отметить, что по своим технологическим показателям отечественные катализаторы не уступают зарубежным и предлагаются по более низкой цене.

Практически все катализаторные заводы морально устарели и эксплуатируют устаревшее оборудование. Нефтяные компании не вкладывают достаточно средств в модернизацию катализаторных заводов.

Назрела необходимость модернизации катализаторных производств, обеспечении конкурентоспособности отечественных катализаторов, так как зарубежные фирмы не гнушаются и демпингом.

Катализаторным предприятиям необходима государственная поддержка.

УД₂₀-I-3

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru

Современная химическая промышленность базируется на каталитических технологиях, доля которых, например, в нефтепереработке достигает 80 % от общего объема переработки нефти. Ключевая роль и стратегическое значение катализаторов состоит в том, что только с их участием становится возможным производство продукции с высокой добавленной стоимостью.

Существенный прогресс в разработке эффективных катализаторов практически важных реакций стал возможным с появлением пионерских работ Ю.И. Ермакова, посвященных разработке научных основ приготовления нанесенных катализаторов путем целенаправленного синтеза поверхностных соединений [1]. В рамках развития данных представлений в ИППУ СО РАН были выполнены исследования в области конструирования нанесенных катализаторов, изучения механизма их действия и создания новых высокоэффективных катализаторов.

Особое место в исследованиях Института занимают нанесенные платиновые катализаторы как для процессов традиционного риформинга бензиновых фракций, так и новых технологий, связанных с вовлечением в переработку нефтяного и попутного газа (процессы Биформинг, Бинар, Экоформинг). Важнейшими результатами исследований, выполненных в последние годы, являются: установление строения и структуры активных центров (АЦ) катализаторов реакции ароматизации алканов; исследование закономерностей нанесения прекурсоров АЦ на топографию их распределения в пористой структуре носителя; разработка приемов регулирования пористой и кристаллической структуры алюмоокисных носителей; разработка и создание новых методов модифицирования кислотных свойств и степени дефектности наночастиц катализатора как важнейших элементов управления скоростью и селективностью химических превращений углеводородов. Накопленные к настоящему времени знания позволили создать физическую модель строения катализаторов селективной ароматизации алканов [2,3].

УД₂₀-I-3

Была установлена важная роль носителя (γ -Al₂O₃) в формировании АЦ. Однородность оптимального химического состава АЦ определяется реакциями химического взаимодействия прекурсора (PtX₆²⁻, где X = Br, Cl, F) с дефектами поверхности кристаллов носителя, в качестве которых выступают катионные вакансии преимущественно в октаэдрической координации. Закрепление платины по данным вакансиям способствует последующей стабилизации платины (II) в форме поверхностных комплексов Pt^oCl_x-L_z, где L_z- Al³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺. Установлена уникальная способность АЦ такого типа катализировать реакции сопряженной ароматизации C₃-C₄ и C₆₊-алканов. На основе данных представлений разработаны новые модификации катализаторов и процессов производства моторных топлив с использованием в качестве сырья смесей пропан-бутановой и бензиновых фракций.

Новые данные об оптимальном устройстве катализаторов риформинга явились основой для выбора и обоснования условий осуществления ключевых стадий технологии в производстве носителей и катализаторов. Освоение производства новых катализаторов состояло в разработке, создании и пуске в эксплуатацию ряда новых технологий в ЗАО «Промкатализ» ТНК-ВР (г.Рязань) и на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза ОАО НК Роснефть. К настоящему времени выпущено более 400 тонн новых катализаторов, которые эксплуатируются на НПЗ России и Украины с объемом переработки бензинов около 4 млн. тонн в год.

В процессе промышленной эксплуатации поэтапно достигнуто увеличение октанового числа с 95 до 98-100п. ИМ, рост выхода риформинг-бензинов с 82 до 90 %мас., увеличение выхода водорода с 1,8 до 3,2 %мас. Данные показатели достигаются при более низких температурах (465 против 473-478 °С), что положительным образом сказывается на продолжительности рабочего цикла (2-3 года). Общий срок службы катализаторов составляет более 10 лет.

Литература:

- [1.] *Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов В.Н.* / Нанесенные комплексы на оксидных носителях в катализе. Новосибирск. Наука. 1980. 164с.
- [2.] *Белый А.С.* / КиК, 2005, т.46, №5, с.728.
- [3.] *Белый А.С.* / КиК, 2008, т.49, №4, с.587.
- [4.] *Белый А.С., Кирьянов Д.И. и др.* / Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №4, с.34-38.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАДЕКАНА С ДЕКАЛИНОМ И КУМОЛОМ НА БИЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КРЕКИНГА

Доронин В.П., Липин П.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

doronin@ihcp.oscsbras.ru

Каталитический крекинг – сложный процесс, включающий многие параллельно и последовательно протекающие реакции. Известен ряд работ [1-4], в которых исследованы превращения индивидуальных углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах в условиях каталитического крекинга. Сведений о совместном превращении углеводородов различного строения в литературе крайне мало, тем более это относится к превращениям на бицеолитных катализаторах в условиях глубокого каталитического крекинга.

Целью данной работы является выявление закономерностей каталитического крекинга парафинов нормального строения в присутствии нафтеновых и ароматических углеводородов на бицеолитном катализаторе.

Катализатор содержал в своем составе цеолиты Y и ZSM-5, в качестве компонентов матрицы использованы аморфный алюмосиликат и бентонитовая глина.

Каталитические превращения н-гексадекана, декалина, кумола и их смесей при различных соотношениях изучали на лабораторной установке проточного типа МАК-2М, соответствующей стандарту ASTM D3907-03, с неподвижным слоем катализатора в области температур 360-536°C, при весовой скорости подачи сырья 40ч⁻¹.

При изучении превращений индивидуальных углеводородов на бицеолитном катализаторе, установлено, что по реакционной способности углеводороды располагаются в следующей последовательности: декалин ≈ н-гексадекан > кумол.

Как видно из рисунка, при крекинге н-гексадекана основными продуктами являются олефины и парафины при низком содержании ароматических углеводородов.

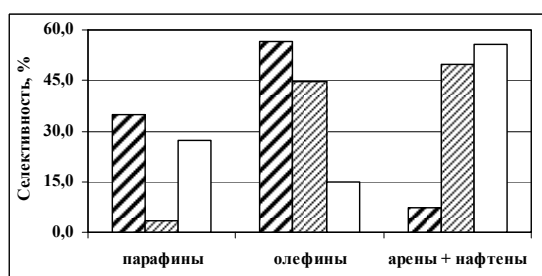


Рис. 1. Селективности образования соединений при крекинге индивидуальных углеводородов: н-гексадекан (штриховка), кумол (диагональ), декалин (белый),

УД₂₀-I-4

Значительную долю в продуктах крекинга декалина составляют алкилзамещенные ароматические соединения, образующиеся при протекании реакций дегидрирования одного нафтенового кольца и раскрытии второго.

Основными продуктами при превращении кумола являются пропилен и моноароматические углеводороды.

При изучении совместного превращения н-гексадекана с декалином установлено, что увеличение доли декалина не влияет на степень превращения н-гексадекана. При этом происходит повышение выхода аренов и снижение образования олефинов за счет увеличения вклада реакции перераспределения водорода. Оценка наблюдаемой энергии активации крекинга н-гексадекана показала, что данный параметр практически не изменяется при совместном превращении н-гексадекана с декалином и составляет 40,3 и 40,9 кДж/моль при превращении н-гексадекана и его смеси с декалином (50:50), соответственно. Необходимо отметить, что низкие значения наблюдаемой энергии активации свидетельствуют о протекании реакций в области конфигурационной диффузии на цеолитах.

Наблюдается резкое снижение конверсии н-гексадекана при увеличении содержания кумола в модельных смесях н-гексадекан–кумол. Это свидетельствует о подавлении кумолом крекинга н-гексадекана, что связано с избирательной сорбцией ароматического углеводорода на сильных кислотных центрах. В результате, выходы парафинов и олефинов, исключая пропилен и бутилены, уменьшаются, а выход ароматических соединений напротив, увеличивается. Наблюдаемая энергия активации крекинга н-гексадекана существенно возрастает при совместном превращении н-гексадекана с кумолом (50:50) и составляет 64,1 кДж/моль.

Литература:

- [1.] Best D., Wojciechowski B.W. // J. Catal. 1977. v. 47. № 1. p. 11.
- [2.] Mostad H.B., Riis T.U., Ellestad O.H. // Appl. Catal. 1990. v. 63. № 2. p. 345.
- [3.] Al-Khattaf S., de Lasa H. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. v. 226. № 1-2. p. 139.
- [4.] Je Sik Jung, Ji Won Park, Gon Seo // Appl. Catal. A: Gen. 2005. v. 288. № 1-2. p. 149.

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pt КАТАЛИЗАТОРОВ
ИЗОМЕРИЗАЦИИ C₅ И C₆ АЛКАНОВ**

Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Затолокина Е.В., Казанцев К.В., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

smolikov@ihcp.oscsbras.ru

Исследовано влияние условий приготовления на каталитические показатели в реакции изомеризации н-гексана бифункциональных катализаторов Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ и Pt-X/Al₂O₃ (где X=Br,Cl,F)). Показано, что на стабильность таких показателей изомеризации как «активность» и «селективность» большое влияние оказывает состояние Pt. Высокий уровень стабильной активности и селективности катализаторов низкотемпературной изомеризации (область температур 100÷200 °С) обеспечивается центрами с окисленной платиной со степенью окисления выше, чем Pt²⁺.

Установлена корреляция между стабильной каталитической активностью и способностью окисленной платины активировать адсорбированный водород в сверхстехиометрических количествах. В наиболее активных катализаторах количество адсорбированного водорода приближается к величинам H/Pt = 2,5 ÷ 3,0.

Методам ИК-спектроскопии показано, что адсорбция водорода на окисленных атомах платины протекает с образованием гидрид-ионов. Образование гидрид-ионов было подтверждено методом ИК-спектроскопии с применением изотопа D₂. После адсорбции водорода полоса поглощения гидрида платины 2089 см⁻¹ в результате изотопного обмена смещается в область низких частот до 1481 см⁻¹, что соответствует замещению Me-H на Me-D.

Для изучения роли Pt в активации водорода при изомеризации н-гексана на катализаторах был изучен H/D обмен с OH-группами кислотного компонента методом SSITKA. Результаты численного анализа по методике [1] зависимости молекулярной доли изотопа HD от времени обмена свидетельствуют, что диссоциация водорода и обмен на катализаторах изомеризации на основе Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ и на катализаторах Pt-X/Al₂O₃ идет по различным механизмам. На катализаторах Pt-X/Al₂O₃ (где X=Br,Cl,F) образуется форма поверхностного водорода, которая может легко переходить на поверхность носителя, что обуславливает высокую скорость H/D обмена. Во втором случае – на катализаторе Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ образуются, по крайней мере,

УД₂₀-I-5

две формы поверхностного водорода, из которых только одна – продукт взаимодействия с металлической платиной $[Pt^0-D^+]^{\delta+}$ быстро обменивается с ОН группами и переходит на носитель. Наблюдаемые различия динамик дейтерообмена на Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ и Pt-X/Al₂O₃ катализаторах изомеризации объясняется набором состояний атомов Pt с различной способностью активировать и удерживать адсорбированный водород.

Исследование изомеризации н-гексана в сочетании с результатами ИКС и изотопного обмена позволило установить, что адсорбция водорода на атомах окисленной платины с образованием гидрид-ионов и протонов способствует модификации на поверхности катализатора кислотных центров обоих типов - БКЦ и ЛКЦ. Гетеролитическая адсорбция водорода обуславливает регенерацию и образование новых кислотных центров, а также изменяет кислотность существующих центров в условиях осуществления реакции изомеризации н-гексана в среде водорода. Образование гидрид-ионов на окисленной платине также может способствовать ускорению завершающей стадии реакции изомеризации – гидридному переносу и сокращению времени жизни промежуточных карбокатионов изомерного строения. Сокращение времени пребывания на кислотных центрах промежуточных продуктов способствует селективности основной реакции изомеризации, в том числе вторичной изомеризации – образованию 2,2- и 2,3-диметилбутанов. С другой стороны, адсорбция водорода на металлических атомах платины, которые также присутствуют в исследованных катализаторах, по-видимому, является источником атомарного водорода для гидрирования предшественников коксовых отложений, обеспечивая стабильность работы катализаторов.

Полученные результаты были использованы для разработки новых версий промышленных катализаторов низкотемпературной изомеризации н-алканов. Пилотные испытания опытных партий разработанных катализаторов показали их высокую эффективность – при степени конверсии н-гексана на уровне 90 % содержание высокооктановых изомеров (2,2- и 2,3-диметилбутанов) в изомеризате составляет 35-40 % с выходом стабильного изомеризата 98-99 % масс.

Литература:

[1.] *Sadovskaya E.M. et al. //J. Phys. Chem. A 2007, 111, 4498-4505*

**ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМОХЛОРИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ IN SITU: КИНЕТИКА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ И
ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ЖИДКОГО *i*-C₄H₁₀**

Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Тренихин М.В.,
Казаков М.О., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
drozdov@ihcp.oscsbras.ru

Хлорид алюминия, промотированный неорганическими (HCl, вода), либо органическими (галогеналканы, ацилгалогениды) соединениями, является одним из самых активных катализаторов для низкотемпературных превращений углеводородов - изомеризации, олигомеризации, алкилирования, крекинга и др. [1]. Как правило, проявление AlCl₃ каталитических свойств связывают с образованием промежуточных ионных комплексов или ассоциатов типа [Al_nCl_{3n+1}]⁻¹ (n = 1, 2, 3), стабилизированных карбениевыми ионами [2]. Однако, по-прежнему, практически нет экспериментальных сведений об их строении и влиянии на характер и степень протекания тех или иных реакций превращения углеводородов.

В данной работе предложен новый подход к формированию каталитически активных алюмохлоридных комплексов *in situ* при взаимодействии активированного металлического алюминия [3] с *трет*-бутилхлоридом в области температур 20-80°C.

Методами ИКС МНПВО и ЯМР Al²⁷ в ходе взаимодействия активированного алюминия и *трет*-бутилхлорида были зарегистрированы ионные комплексы [AlCl₄]⁻¹ и молекулярные формы AlCl₃, AlCl₃ x *трет*-C₄H₉Cl как на поверхности активированного Al, так и в жидкой реакционной среде, а также в смолистых продуктах реакции. Проведены кинетические эксперименты по изучению взаимодействия активированного алюминия с *трет*-C₄H₉Cl в среде жидкого изобутана при давлении 1.0 МПа и температурах 40-80°C для различных мольных отношений Al / *трет*-C₄H₉Cl = 1:1, 1:4, 1:14. Установлен наблюдаемый кинетический порядок по хлоралкану, равный 1, определены значения наблюдаемой энергии активации (30,9 кДж/моль) и предэкспоненциального множителя (7×10⁵ ч⁻¹). При этом показано существование

УД₂₀-I-6

индукционного периода в процессе взаимодействия активированного алюминия с *трет*-бутилхлоридом, длительность которого существенно зависит от температуры. При 80°C индукционный период практически отсутствует, а при 60 и 40°C составляет 1 и 6 часов соответственно. По данным хроматографического анализа с привлечением хромато-масс-спектрометрии показано, что формирование алюмохлоридных комплексов в системе “Al - *трет*-C₄H₉Cl” сопровождается образованием изоалканов C₅⁺, а также ненасыщенных смолистых продуктов, по-видимому, в результате протекания сопряженной олигомеризации выделяющегося промежуточного соединения - изобутена, которая и развивается *in situ* под действием этих комплексов.

Сформированные *in situ* в среде жидкого изобутана алюмохлоридные комплексы оказались высокоактивны в процессе алкилирования изобутана бутенами и позволяют обеспечивать полное превращение бутенов при температуре 25°C с выходом жидких продуктов алкилирования близким к стехиометрическому - в среднем около 2 г на г превращенных бутенов. При этом расход 1 г активированного алюминия обеспечивает получение около 124 г алкилата.

Таким образом, впервые показана возможность проведения процесса жидкофазного алкилирования изобутана бутенами на алюмохлоридном катализаторе, формируемом *in situ* в среде жидкого изобутана в результате взаимодействия активированного алюминия и *трет*-бутилхлорида.

Литература:

- [1.] Шилина М.И., Бахарев Р.В., Смирнов В.В. // Доклады академии наук. 2005. Т. 401. № 6. С. 779.
- [2.] Шилина М.И., Бахарев Р.В., Петухова А.В., Смирнов В.В. // Известия академии наук. Серия химическая. 2005. № 1. С. 147.
- [3.] Тренихин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дроздов В.А., Лавренов А.В., Бубнов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К. // Российский Химический Журнал (Журнал Российского Химического общества им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. LI. № 4. С. 126.

**РОЛЬ СВЯЗАННОГО КИСЛОРОДА В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНА В БЕНЗОЛ
И ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПАНОМ
НА БИМЕТАЛЛАЛЮМОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Рустамов М.И., Бабаева Ф.А., Исаева Е.С., Мартынова Г.С., Сулейманов Ш.Ш.,
Исмайлов Э.Г., Абасов С.И.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
feridan@rambler.ru*

Успешное решение задач, возникающих при разработке процессов переработки углеводородов, тесным образом связано с выявлением взаимодействий активных компонентов катализатора между собой и носителем. Примером такого взаимодействия между компонентами биметаллической каталитической системы является установленное Ермаковым и сотр. снижение температуры восстановления нанесенных оксидов рения под воздействием элементов VIII группы (платины). Если представить оксид рения в качестве кислородной емкости, то этот эффект указывает на возможность регулирования реакционной способности кислорода, содержащегося в этой емкости, под воздействием платины или других элементов VIII группы. Настоящее сообщение посвящено изучению влияния способов нанесения элементов на реакционную способность связанного кислорода, содержащегося в $M, ReO_x / Al_2O_3$ (где $M = Ni, Co$ или Pt) и активации реакций превращения метана в бензол и дегидроалкилирования бензола пропаном.

Объектами исследования были $M, ReO_x / Al_2O_3$, контакты, содержащие 0,3-0,5 мас% M и 0,3-0,1 мас% Re , а также образцы, содержащие отдельные активирующие компоненты, приготовленные методами адсорбционного и пропиточного нанесения этих компонентов. Для характеристики состояния нанесенных металлов использовали метод ИКС ДО и адсорбцию монооксида углерода в качестве тест-молекулы. Валентные и координационные изменения Pt и рения исследовали методом ЭПР и ЭСДО. Размер поверхностных частиц (дисперсность), а также реакционную способность связанного кислорода Pt определяли водородом в объемно-вакуумной установке. Результаты проведенных исследований показали, что кислород, связанный высокодисперсной (в/д), докристаллической платиной, в отличие от кристаллической, является реакционно неоднородным. Поглощение водорода

УД₂₀-I-7

предварительно окисленной в/д платиной описывается уравнением $n_{H_2} = a + b \lg t$, а H₂-O титрование относится к структурно-чувствительным реакциям.

ReO_x/Al₂O₃, неактивный в превращениях C₁-C₃ алканов, активируется введением Pt методом адсорбционного нанесения. Предварительное восстановление Pt, ReO_x/Al₂O₃ водородом приводит к полной его дезактивации в ароматизации метана, не затрагивая ароматизацию пропана. Данные сопоставительного изучения взаимодействия метана с Pt, ReO_x/Al₂O₃ катализаторами, подвергнутыми окислительной обработке воздухом в процессе регенерации, после водородной обработки и неактивного образца, приготовленного методом пропитки, свидетельствуют о структурной чувствительности этого взаимодействия, которое связано с реакционной неоднородностью кислорода содержащегося в активном образце.

Воздействие Pt на реакционную способность кислорода, содержащегося в ReO_x, аргументировано ИКС ДО исследованиями этих каталитических систем и изучением изотопного CH₄ + D₂ обмена на этих системах. Результаты этих исследований показывают зависимость температуры восстановления ReO_x от размера частиц Pt и отсутствие в ИК спектрах восстановленного катализатора ПП соответствующих Pt.

Исследования CH₄ + D₂ обмена показали, что изучаемые системы могут приобретать активность в превращении низкомолекулярных алканов, в результате высокотемпературного вакуумирования (973 К) и взаимодействия с CH₄. При этом формирование активных центров определяется длительностью высокотемпературного вакуумирования. Причем присутствие частиц Pt способствует образованию центров низкотемпературного обмена CH₄ + D₂.

На основе полученных данных и обсуждения природы центров низкотемпературного CH₄ + D₂ обмена и механизма их образования, в представленной работе сделаны предположения о возможных стадиях протекания реакций превращения метана в бензол и низкотемпературного дегидроалкилирования бензола пропаном.

Заключение

Связанный кислород, содержащийся в Pt, ReO_x/Al₂O₃ контактах приобретает реакционную неоднородность благодаря взаимодействию платины, находящейся в высокодисперсном состоянии с оксидом рения. Часть этого кислорода участвует в образовании C-C связей из двух молекул метана, или связи между пропаном и бензолом, активируя реакции превращения метана в бензол или дегидроалкилирование бензола пропаном.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/H-МОРДЕНИТ

Белопухов Е.А., Белый А.С., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

eugebel@ihcp.oscsbras.ru

Новые экологические требования на моторные топлива* ограничивают содержание ароматических углеводородов в автомобильных бензинах до 35% об. (класс 4-5) и, в том числе, бензола до 1% об. Поскольку основной объем всего бензола, содержащегося в автобензинах, приходится на риформат, первостепенной задачей становится удаление бензола именно из риформата. Одним из наиболее перспективных является процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций на каталитической системе Pt/цеолит, который позволяет удалять бензол без потери октанового числа.

В работе изучалась реакция гидроизомеризации бензола, включающая стадии его гидрирования до циклогексана (ЦГ) с последующей изомеризацией до метилциклопентана (МЦП), на катализаторах Pt/H-морденит (Pt/HM). В качестве носителя использовался как чистый морденит, так и его смесь со связующим γ -Al₂O₃, при этом их отношение варьировалось в широких пределах. Платина наносилась методом пропитки из растворов гексахлорплатиновой кислоты и аммиаката платины из расчета 0,3% мас.

Из данных по составу равновесной смеси бензол/ЦГ/МЦП следует, что оптимальный температурный интервал для образования МЦП составляет 200-320°C. Каталитические испытания проводились на микрокаталитической установке с проточным изотермическим реактором в атмосфере водорода при следующих условиях: P=1,5МПа, T=200-320°C, ОСПС=2ч⁻¹, H₂/сырье=3(моль/моль). В качестве сырья использовали циклогексан, а также смесь бензола (20%) и н-гептана (80%).

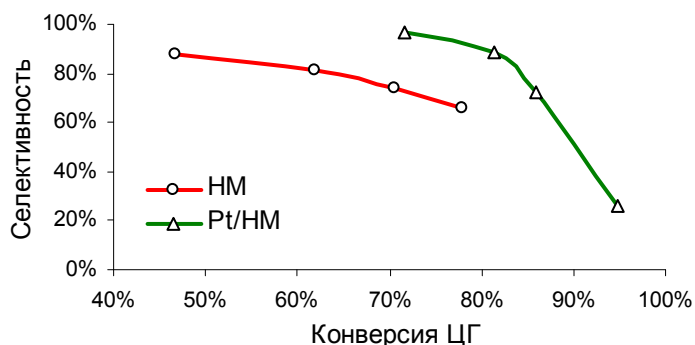


Рис.1. Зависимость селективности изомеризации циклогексана в метилциклопентан от его конверсии

Показано, что все катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования бензола (конверсия 100%) и превращения циклогексана (конверсия 80-100%). На рис. 1 представлена зависимость селективности изомеризации ЦГ в МЦП от его конверсии, из

УД₁₀-I-1

которой следует, что введение платины в цеолит значительно увеличивает селективность образования МЦП и позволяет достичь его равновесного выхода при температурах 240-250°C.

Исследование влияния отношения цеолит/Al₂O₃ на параметры превращения смесового сырья показало (рис.2), что оптимальное содержание морденита в катализаторе составляет 20-70%,

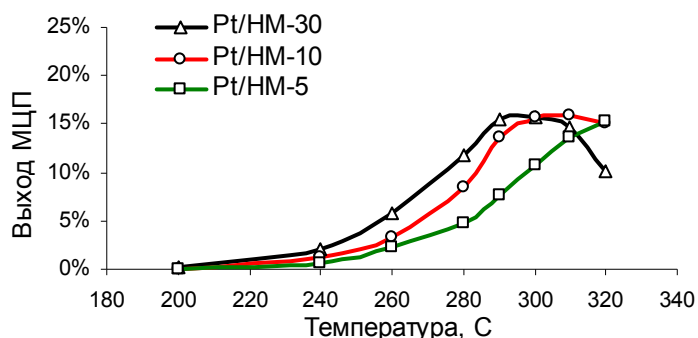


Рис.2. Выход метилциклопентана на сырье из смеси 20% бензола и 80% н-гептана

при этом в интервале температур 280-310°C достигается равновесный выход МЦП. При дальнейшем снижении доли цеолита, активность катализатора смещается в зону более высоких температур, где возможно образование бензола. В таблице 1 представлены показатели превращения смесового сырья на катализаторе Pt/HM-30, из которых следует, что при температурах 290-300°C достигается конверсия ЦГ на уровне 77-82% при селективности реакции изомеризации близкой к 100% и отношении МЦП/ЦГ, равном 3-4. Содержание побочных продуктов крекинга гептанов в продуктах реакции составляет 10-20%. Учитывая, что в реальном сырье содержание гептанов в 3-4 раза меньше по сравнению с модельным сырьем, можно предположить, что крекинг парафиновой части реального сырья составит не более 5%.

Таблица 1. Показатели превращения смесового сырья на катализаторе Pt/HM-30

T, °C	Конверсия ЦГ, %	МЦП/ЦГ	Конверсия н-C ₇ , %	Крекинг ΣC ₇ , %
290	77,1	3,08	53,4	10,8
300	82,0	4,05	69,0	19,0

Таким образом, на примере каталитической системы Pt/HM/Al₂O₃ показана возможность полного гидрирования бензола и достижения равновесного выхода метилциклопентана в термодинамически благоприятной области температур 280-310°C, при минимальном количестве побочных продуктов крекинга гептанов.

* Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. N 118 г. Москва "Об утверждении технического регламента "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту"

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ЭРИОНИТА И ФЕРРЬЕРИТА ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО
ГИДРОКРЕКИНГА Н-АЛКАНОВ В СМЕСИ С ИЗОГЕКСАНАМИ**

Горянская Н.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

smolikov@ihcp.oscsbras.ru

Согласно требованиям технического регламента на моторные топлива [1] содержание ароматических углеводородов в бензинах не должно превышать 35 об. %. Снизить содержание ароматических углеводородов без снижения октанового числа можно путем удаления из бензинов каталитического риформинга низкооктановых н-алканов состава C₆-C₈ путем их селективного гидрокрекинга на металлцеолитных катализаторах. При этом углеводороды изомерного строения не должны подвергаться гидрокрекингу и должны быть сохранены в максимальном количестве в исходном сырье.

В работе были приготовлены и изучены металлцеолитные катализаторы, различающиеся структурой каналов цеолита и активным металлом. В качестве основы катализаторов были выбраны селективные по отношению к н-алканам цеолиты – эрионит с размером окон 3,6 × 5,2 Å и феррьерит с размерами окон 4,3 × 5,5 Å и 3,4 × 4,8 Å. Кинетический диаметр молекул C₆-C₈ н-алканов составляет около 4,9 Å, что позволяет проникать н-алканам внутрь каналов. Кинетические размеры изомеров C₆-C₈ выше 5,6 Å, что не позволит им диффундировать в каналы и подвергаться гидрокрекингу. В качестве металла использовали платину и никель. Содержание платины в образцах составило 0,45 мас. %. Количество никеля в катализаторах варьировали в диапазоне 0,7-15 мас. %. Оптимальное содержание никеля составило 5 мас. %. Никелевые катализаторы осерняли в токе H₂S/H₂ при температуре 300°C с последующим отдувом избытков H₂S при подъеме температуры до 500°C.

Катализаторы испытывали на сырье – смеси н-гексана с изогексанами в соотношении 1:1 в интервале температур 250–450°C и при давлении водорода 1,5 МПа, мольном отношении водород/сырье равном 5 и ОСПС= 2 ч⁻¹. На рис. 1÷2 показаны конверсия н-гексана и выход изомеров в зависимости от температуры на образцах на основе феррьерита.

УД₁₀-I-2

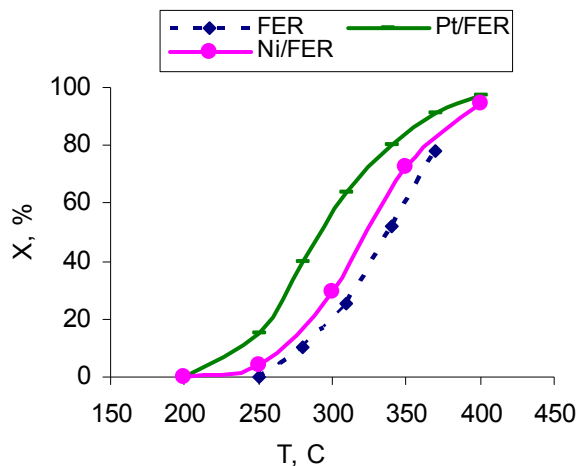


Рис. 1. Конверсия н-гексана от температуры на катализаторах Pt(Ni)/FER.

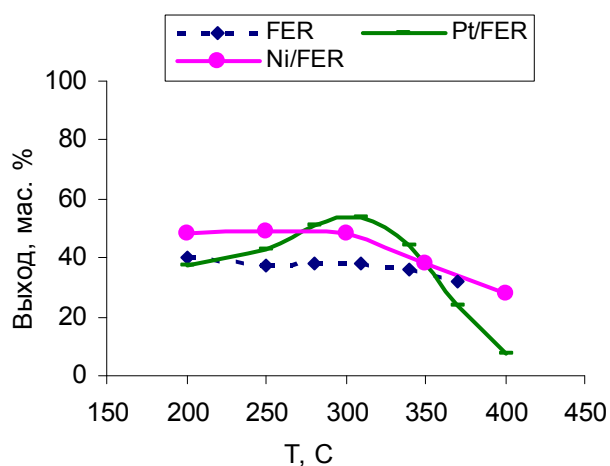


Рис. 2. Выход суммы изомеров гексана от температуры на катализаторах Pt(Ni)/FER.

Как видно из рисунков, при введении в феррьерит Pt и Ni активность катализаторов увеличивается, особенно для платиновых образцов. Введение в состав катализатора платины существенно увеличивает и изомеризующую активность – выход изомеров в диапазоне температур 250 – 370°C увеличивается примерно на 15-20 %. При дальнейшем повышении температуры селективность по изомерам снижается, что связано с увеличением вклада реакций гидрокрекинга изомеров с участием платины на внешней поверхности цеолита. Обсуждаются приемы повышения селективности гидрокрекинга н-алканов путем управления локализацией Pt и Ni в каналах цеолитов и на внешней поверхности цеолитсодержащих катализаторов, приготовленных на основе цеолитов эрионита и феррьерита с добавками оксида алюминия.

[1.] Постановление Правительства Российской Федерации от 27.02.2008 №118 «Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВ
ДЛЯ СИНТЕЗА ДЛИННОЦЕПНЫХ α -ОЛЕФИНОВ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА**

Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

kkairati@mail.ru, srkonuspayev@mail.ru

Данная работа посвящена созданию катализаторов крекинга парафинов для синтеза длинноцепных α -олефинов на основе природного цеолита Шанканайского месторождения Алматинской области. Длинноцепные α -олефины являются полупродуктами синтеза смазочных масел, а также поверхностно-активных веществ, флотореагентов, различных видов присадок, а также продуктов тонкого органического синтеза.

Основой природного цеолита является клиноптилолит до 60 – 80 % от основной массы в зависимости от глубины пласта. Модифицирование природного цеолита Шанканайского месторождения нами проведено несколькими методами. Модифицирование неорганической кислотой ведет в основном к декатионированию, удалению с поверхности и пор цеолита ионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Установлен порог концентрации соляной кислоты, за которой начинается разрушение кристаллической структуры клиноптилолита. Поскольку в составе цеолита содержится до 11 % оксидов железа, проведено модифицирование органическими кислотами и соединениями, образующими с ионами железа растворимые комплексные соединения. Это сделано для того, чтобы удалить ионы железа, катализирующие процесс образования углерода из углеводородов.

Для создания и усиления кислотных центров на поверхности природных цеолитов на них нанесены гетерополикислоты (ГПК) 12 молибденового и вольфрамового рядов.

Интересные результаты получены при использовании современных физических методов. Показано, что с каждой стадией модифицирования растет удельная поверхность от 22 для исходного цеолита до 257 м²/г при модифицировании ГПК. Увеличение поверхности катализатора ведет к появлению новых микропор, которые увеличивают каталитическую активность. Методам РФЭС установлен состав работающей поверхности катализатора и показано изменение энергий связи алюминия

УД₁₀-I-3

и кремния с поверхностью в зависимости от модуля цеолита, т.е. соотношение Si/Al, которое меняется при различных способах модифицирования поверхности.

Методами РЭМ и ПЭМ установлено, что при модифицировании ГПК образуются однородные наноструктуры ГПК, внедренные в микропоры цеолита. Причем эти структуры очень устойчивы к воздействию высоких температур.

При модифицировании декатионированного цеолита гетерополикислотами получены наноструктурные катализаторы крекинга парафинов с выходом целевых продуктов 44 %, что очень близко к теоретически возможному выходу.

**СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ
ДИСПЕРСНОСТЬЮ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА
ПО ЗЕРНУ НОСИТЕЛЯ**

Каприелова К.М., Овчинников И.И., Яковина О.А., Лисицын А.С.

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

ignateva@catalysis.ru

Нанесенные Pt катализаторы незаменимы в риформинге углеводородов до ароматики, получении высокооктановых бензинов, реакциях гидрирования и других процессах нефтепереработки, позволяющих получать ценные полупродукты для последующего их использования в процессах тонкого органического синтеза (ТОС). В отличие от катализаторов для основного органического синтеза, способы приготовления катализаторов для ТОС пока не имеют прочной научной базы, что препятствует целенаправленному конструированию активных центров, особенно при переходе от γ -Al₂O₃ к другим носителям.

В данной работе опробованы различные подходы к достижению высокой дисперсности нанесенного металла и варьированию его распределения по поверхности углеродных носителей. Эксперименты выполнены с использованием микро- и мезопористых активированных углей, саж и углеродных материалов нового поколения (нанофибры и нанотрубки) в качестве носителя и H₂PtCl₆ и H₂Pt(OH)₆ в качестве предшественника металла.

Использование гидроксида платины (растворы в азотной кислоте, пропитка по влагоемкости, сушка и восстановление в токе H₂) позволяет наиболее просто получить сравнительно небольшие и изолированные друг от друга частицы металла при большом содержании платины и малой поверхности носителя (100-200 м²/г; d_{Pt} ~3-5 нм при 20-30 мас.% Pt). Такой результат, по-видимому, связан с тем, что в пропиточном растворе данный предшественник металла уже находится в олигомерной форме. Этот способ позволяет избежать загрязнения катализатора ионами хлора, но его применение ограничивается нестойкостью большинства носителей к действию азотной кислоты. Оставаясь в рамках пропиточного метода, мы смогли получить высокодисперсные катализаторы Pt/C и из традиционного предшественника (H₂PtCl₆, водные растворы, различные носители, 5-25 мас.% Pt, дисперсность 80-35%), что опровергает

УД₁₀-I-4

сложившееся мнение о применимости данного метода только к катализаторам с низким содержанием нанесенного компонента. Вместе с тем, из-за повышенной мобильности моноядерного предшественника, H_2PtCl_6 , хорошие результаты получаются при восстановлении лишь небольших по массе образцов (для лабораторных исследований, 100-500 мг).

Формирование нанесенных наночастиц платины посредством гидролиза и жидкофазного восстановления хлоридного предшественника позволяет проводить многотоннажный синтез катализаторов на дробленых углеродных носителях, что обеспечивает широкое распространение данного способа в промышленности. Мы исследовали несколько вариантов этого способа. Характерная для комплексов Pt(IV) низкая скорость гидролиза обуславливает равномерное нанесение платины из слабощелочной среды ($\text{pH} \sim 7-8$) и высокую дисперсность металла (до 100% при 1-3 мас.% Pt и 30-40% при содержании Pt 40-30 мас.%, даже на мезопористом носителе). Получаемые в этом случае катализаторы проявляли максимальную активность в структурно-нечувствительных реакциях (гидрирование $\text{C}=\text{C}$ связи). Мы определили условия, которые позволяют получить преимущественно «корочное» покрытие носителя платиной (за счет «быстрого» гидролиза или восстановления предшественника на заранее сформированных зародышах металла) и сохранить при этом дисперсность активного компонента на достаточно высоком уровне (30-40%). Катализаторы с такими характеристиками требуются для структурно-чувствительных реакций с высокореакционными субстратами и, особенно, для селективных процессов, где необходим быстрый отвод продукта. Приготовленные нами катализаторы показали высокую активность в процессе окисления спиртов и позволили провести процесс в водных растворах и очень мягких условиях, с достижением почти полного превращения субстрата за короткое время (>98%, 2-пропанол, водные растворы, 30°C, 1 атм. O_2 , 0.5-1 ч, спирт/Pt 2000 мол/мол).

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Посохова О.М.¹, Целютина М.И.¹, Резниченко И.Д.¹, Алиев Р.Р.², Киселева Т.П.¹,
Гизетдинова А.Ф.¹

¹ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск, Иркутская обл.

²ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,

Москва

of34@anhk.rosneft.ru

Для производства низкозастывающих масел и топлив в промышленности широко применяют катализаторы селективной депарафинизации нефтепродуктов на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM.

В ОАО «АЗК и ОС» производится цеолит ЦВМ (структурный аналог ZSM-5) и на его основе катализатор селективного гидрокрекинга СГК-5. С использованием данного катализатора на ОАО «АНХК» получают базовую основу трансформаторного масла с температурой застывания минус - 51 °С, при температуре процесса 320-340 °С, давлении 3,5 -4 МПа.

Цель данной работы - изучение влияния качества исходного цеолита, размера его кристаллитов и способа модифицирования на выход базовой основы трансформаторного масла (БОТМ). Цеолит ЦВМ получают в промышленности гидротермальной кристаллизацией алюмосиликатного геля при температуре 130 – 140 °С в течение 4-5 суток. В ходе проведенных исследований было изучено влияние времени синтеза и дисперсности исходного кремнийсодержащего сырья на размер кристаллитов цеолита, определяемый по области когерентного рассеяния (ОКР). Показано, что при введении предварительной стадии растворения силикагеля, время синтеза цеолита можно снизить от 96 до 24 часов. При этом получают цеолит ЦВМ требуемого для процесса депарафинизации качества: структурный тип ZSM-5, содержание кристаллической фазы цеолита - не менее 95 %, силикатный модуль ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) = 36-40, статическая емкость по гептану 0,14-0,16 см³/г; размер кристаллитов цеолита (ОКР) – не более 30 мкм (в отсутствие предварительной стадии растворения силикагеля – до 300 мкм).

Для сравнения каталитических свойств были приготовлены образцы катализатора на основе промышленного цеолита ЦВМ и цеолита с размером частиц до 30 мкм; в цеолит ионным обменом введен двухвалентный катион. Активность приготовленных

УД₁₀-I-5

образцов цеолитных катализаторов (ДЕП-3 и ДЕП-9) проверяли в процессе депарафинизации масляных фракций при давлении 4,0 МПа, температуре 280- 320 °С; объемной скорости подачи сырья – 1,2 ч⁻¹, соотношении ВСГ:сырье = 1500:1 н.об./об.сырья. В качестве основных показателей, характеризующих активность образцов катализатора в данной реакции, были выбраны: выход из гидрогенизата фракции 280⁰С-к.к и температура застывания выделенной фракции.

Результаты сравнительных испытаний каталитической активности полученных образцов катализаторов ДЕП-3, ДЕП-9 и промышленного образца катализатора СГК приведены в таблице.

Таблица – Показатели качества и результаты испытания активности образцов катализатора депарафинизации масляных фракций.

Показатели	Катализаторы		
	СГК	ДЕП-3	ДЕП-9
Тип цеолита	ЦВМ	ЦВМ	ЦВМ
Размер кристаллитов цеолита (ОКР), мкм	1-300	1-300	1-30
Силикатный модуль, SiO ₂ /Al ₂ O ₃	39	40	38
Статическая адсорбционная емкость по парам:			
- C ₇ H ₁₆	0,12	0,12	0,15
Состав катализатора, % масс.			
- цеолит	70	70	70
- γ-Al ₂ O ₃	18	21	21
Оксид молибдена	12	5	5
M ²⁺	-	2	2
Каталитические свойства:			
Выход фракции 280-кк с температурой застывания менее минус 50 °С, %, при P=4 МПа, V _{об.} = 1,2 ч ⁻¹ , при температуре, °С			
280	-	-	73
290	-	-	70
300	61	70	70
320	49	67	58

Как следует из данных, приведенных в таблице, на образце ДЕП-3 выход фракции 280-кк при температуре 300 °С увеличивается на 18 %, а при 320 °С - на 9 %. На образце катализатора ДЕП-9 в интервале температур 280-320 °С выход фракции 280-кк с температурой застывания менее минус 60 °С составляет 58-73 %.

В ходе проведенных исследований синтезирован высокоактивный катализатор селективного гидрокрекинга ДЕП-9 на основе модифицированного катионом двухвалентного металла цеолита ЦВМ, с размером частиц менее 30 мкм. Катализатор обеспечивает получение базовой основы трансформаторного масла с показателями качества, полностью соответствующими техническим условиям и работающий при температуре на 40 °С ниже, чем промышленный образец катализатора СГК.

ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

doronin@ihcp.oscsbras.ru

В связи с постоянным ужесточением экологических требований к моторным топливам содержание серы в них должно неуклонно снижаться. По стандартам Евро 3 и 4 содержание серы в товарном бензине должно составлять не более 350 и 50 ppm соответственно.

Основным источником соединений серы является бензин каталитического крекинга (более 90 % от общего содержания серы в товарном бензине). Для снижения содержания серы в бензине требуется либо её удаление из сырья или продуктов крекинга, либо перераспределение серасодержащих продуктов непосредственно в процессе каталитического крекинга. Последний вариант обессеривания бензина заключается в создании специальных композиций катализатора крекинга, способствующих переводу соединений серы в газообразные или тяжелые жидкие продукты.

В сырье и продуктах каталитического крекинга серосодержащие соединения делятся на *неароматические* и *ароматические*, содержащие тиофеновые структуры.

Неароматические соединения серы при высоких температурах процесса крекинга (500 – 560 °С), в присутствии большого числа кислотных центров компонентов катализатора, крекируются почти нацело до сероводорода и соответствующего олефина. Данный процесс протекает подобно дегидратации спиртов, являющихся кислородсодержащим аналогами неароматических соединений серы.

Соединениям, содержащим в своей структуре тиофеновое кольцо, в силу ароматического характера последнего, крекинг до сероводорода не свойственен, преобладающее значение занимают реакции изомеризации и алкилирования, протекающие по карбокатионному механизму.

Одним из возможных механизмов нарушения ароматического сопряжения тиофенового кольца являются реакции переноса водорода от молекул доноров водорода, содержащихся в углеводородной части сырья (парафины, нафтены). Продуктами данной реакции являются циклические сульфиды, легко крекирующиеся в условиях каталитического крекинга.

УД₁₀-I-6

Так, было сделано предположение, что способность молекул углеводородного сырья к участию в реакциях переноса водорода должна оказывать большое влияние на степень деароматизации тиофенового кольца, а значит и на конверсию тиофеновых структур в целом.

В качестве веществ, выступающих в роли донора водорода, были исследованы *n*-ундекан, декалин и кумол. Сера вводилась в количестве $\approx 1,0$ % масс. из 2-метилтиофена или бензотиофена, являющихся основными представителями ароматических соединений бензина крекинга.

Механизм реакций каталитического крекинга углеводородов различных классов свидетельствует о том, что нафтенy обладают наибольшей $[H]$ -донорной способностью, а ароматические соединения – наименьшей. В ряду *нафтенy* > *n-парафины* > > *арены* способность к участию в реакциях переноса водорода снижается.

В качестве катализаторов использовались: равновесный катализатор, стабилизированные лабораторные образцы, содержащие в своей композиции цеолит типа ZSM-5 в *H*-форме ($SiO_2 / Al_2O_3 = 30$) или смешанный *Mg, Al* - оксид со структурой шпинели.

Теоретические предпосылки о возможном пути деароматизации тиофеновой серы нашли подтверждение в полученных экспериментальных данных.

Увеличение $[H]$ -донорной активности углеводородного компонента сырья способствует увеличению как общей конверсии ароматического серасодержащего вещества, так и переходу серы в газовую фазу. Введение добавок цеолита типа ZSM-5 в *H*-форме и *Mg, Al*-шпинели, обладающих ярко выраженными кислотными свойствами, приводит к дополнительному увеличению превращения 2-метилтиофена и бензотиофена; при этом распределение серасодержащих продуктов по температурам кипения несколько отличается. Возможно, это связано с различным типом кислотности добавок: HZSM-5 обладает брэнстедовской кислотностью, шпинель – за счет наличия в структуре тетраэдрического алюминия – сильной льюисовской кислотностью.

Введение указанных добавок в композицию катализатора способствует увеличению конверсии сераорганического соединения также и при использовании кумола, обладающего минимальной $[H]$ -донорной активностью. Это может быть объяснено протеканием реакции ароматизации пропилена, образующегося в больших количествах при первичном крекинге кумола. Данное предположение подтверждается групповым анализом продуктов крекинга с использованием данных хромато-масс-спектрометрии.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β -NiMoO₄ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКА
МАССИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

Чиркова О.А.¹, Бакланова О.Н.^{1,2}, Лавренов А.В.¹, Скорплюк А.А.¹,
Гуляева Т.И.¹, Леонтьева Н.Н.¹, Дроздов В.А.^{1,2}, Лихолобов В.А.^{1,2}

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Омский государственный технический университет, Омск*

chirkova@ihcp.oscsbras.ru

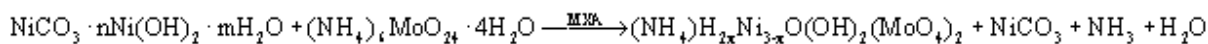
Последние успехи в области повышения эффективности сульфидных катализаторов гидроочистки как дистиллятных (топливных), так и остаточных нефтяных фракций связаны с разработкой методов селективного синтеза наиболее активных смешанных Co(Ni)-Mo(W)-S фаз. В случае нанесенных катализаторов это обеспечивается специальным модифицированием традиционно используемого алюмооксидного носителя, снижающим его реакционную способность по отношению к предшественникам активного компонента, а также применением в качестве предшественников комплексных соединений, включающих в заранее связанном виде пары Co(Ni)-Mo(W). Отдельным направлением является синтез массивных, в частности Ni-Mo-S катализаторов, в котором по определению исключены нецелевые взаимодействия соединений никеля и молибдена и обеспечивается высокая плотность каталитически активных центров.

Настоящая работа посвящена рассмотрению возможности механохимического синтеза β -NiMoO₄ как эффективного предшественника для последующего формирования массивного Ni-Mo-S катализатора. При этом механическая активация использована и как способ селективного синтеза β -NiMoO₄ и как метод, обеспечивающий экологичность его получения.

В качестве исходных соединений использовались гидроксокарбонат никеля (ГКН) и парамолибдат аммония (ПМА). В ходе исследования механохимическая активация (планетарная мельница АГО-2С с ускорением 30 g) проводилась и для индивидуальных ГКН, ПМА, и для их смесей различного состава. Анализ продуктов механохимической активации методами термического анализа с масс-спектрометрическим контролем

УД₁₀-I-7

газовой фазы показал, что в ходе механохимического синтеза взаимодействие солей ГКН и ПМА вероятно происходит по следующей схеме:



Получающаяся в результате сложная комплексная соль является рентгеноаморфной. Прокаливание продукта механохимического синтеза при 400°C приводит к кристаллизации фаз α -NiMoO₄ и β -NiMoO₄, соотношение которых зависит от соотношения Ni:Mo в исходной смеси солей. В результате установлено, что с точки зрения преимущественного образования β -NiMoO₄ оптимальным является соотношение Ni:Mo равное 3:2, при котором в прокаленном продукте механохимического синтеза по данным РФА фиксируется только β -NiMoO₄.

Полученный в результате механохимического синтеза образец β -NiMoO₄ был подвергнут процедуре жидкофазного сульфидирования (раствор диметилдисульфида в н-гептане), а затем испытан в процессе гидропревращения модельного сырья, представлявшего собой раствор дибензотиофена и 1-метилнафталина в н-гептане при температуре 350°C, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, соотношении водород/сырье равном 600. Для сравнения в тех же условиях проводились испытания промышленного нанесенного алюмоникельмолибденового катализатора.

Гидрирующая активность массивного катализатора оказалась более высокой, чем у образца сравнения (степень превращения 1-метилнафталина 89.0 против 86.3%). Активность в превращении дибензотиофена наоборот уступала активности образца сравнения (степень превращения дибензотиофена 65.9 против 96.8%).

Таким образом, показана принципиальная возможность использования механохимического синтеза для получения активных массивных никельмолибденовых катализаторов для процессов гидроочистки. Необходимо проведение дальнейших исследований по повышению активности катализатора за счет оптимизации его химического состава и проведения сульфидирования для высокодисперсного (рентгеноаморфного) предшественника β -NiMoO₄, являющегося прямым продуктом взаимодействия солей ГКН и ПМА в условиях механической активации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОРФИРИНОВ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА

Сорокина Т.П., Булучевская Л.А., Потапенко О.В., Доронин В.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

doronin@ihcp.oscsbras.ru

Содержащиеся в тяжелых нефтяных фракциях порфириновые соединения никеля и ванадия при высоких температурах разлагаются на поверхности микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга, отравляя их, снижают активность катализатора и эффективность процесса в целом. В литературе фактически отсутствуют сведения о превращении металлоорганических соединений в условиях каталитического крекинга (температуры превращения, продукты реакций).

В работе изучены превращения тетрафенилпорфиринов никеля (ТФП-Ni) и ванадила (ТФП-VO), смешанных с катализатором, в условиях каталитического крекинга при температурах 500 – 550°C в инертной атмосфере. При крекинге металлопорфиринов образуются как жидкие, так и газообразные соединения, хотя основным продуктом превращения является кокс. Получаемые газообразные и жидкие продукты проанализированы методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. В таблице приведен состав продуктов каталитического крекинга ТФП-Ni и ТФП-VO.

Таблица Распределение продуктов каталитического крекинга

ТФП-Ni и ТФП-VO

Продукты крекинга, (мас.%)	ТФП-Ni	ТФП-VO
Газообразные продукты	25,7	27,3
- углеводородные газы	17,4	19,1
- молекулярный азот	8,3	8,2
Жидкие продукты	11,8	20,8
Твердые продукты	62,5	51,9
- кокс	53,8	42,1
- остаток металла	8,7	9,8

УД₁₀-I-8

В газообразных продуктах каталитического крекинга металлопорфиринов наблюдается присутствие молекулярного азота, большее содержание легких углеводородов (содержание метана и этана более 30% против 10% из традиционного сырья).

Показано, что превращения ТФП-Ni и ТФП-VO в условиях каталитического крекинга значительно отличаются между собой. В газообразных продуктах крекинга ТФП-VO преобладают компоненты, свойственные каталитическому крекингу (пропилен, бутилены, изобутан), в жидких – замещенные ароматические соединения, хинолин, изохинолин, пиридин, следы кислородсодержащих соединений. При крекинге ТФП-Ni наблюдается меньший выход олефинов по сравнению с парафинами, отсутствие пиррола и его производных, наличие большого числа полиароматических соединений в жидких продуктах. Различие в составе газообразных и жидких продуктов каталитического крекинга ТФП-Ni и ТФП-VO показывает, что, очевидно, при разложении ТФП-Ni Ni²⁺ восстанавливается до Ni⁰ и проводит реакции дегидрирования.

На примере крекинга тетрафенилпорфирина никеля на катализаторе с использованием ловушки на основе смешанного оксида MgO-Al₂O₃ показано увеличение выхода газообразных и жидких продуктов при снижении выхода кокса (рис.).

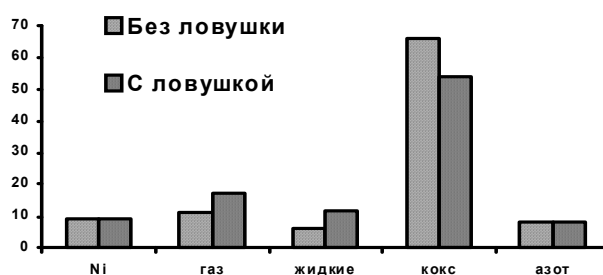


Рисунок - Превращение ТФП-Ni на катализаторе крекинга.

Исследование состава газообразных и жидких продуктов каталитического крекинга металлопорфиринов позволяет предположить, что превращение металлопорфиринов в условиях каталитического крекинга происходит в несколько стадий:

- термическое разложение на металл и порфирин;
- термический крекинг порфирина с образованием первичных продуктов и кокса;
- каталитические превращения продуктов термокрекинга металлопорфиринов.

**ПРИРОДА СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ
ЦЕОЛИТОВ В СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ**

Данилова И.Г., Буднева А.А., Паукштис Е.А.

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

danig@catalysis.ru

Цеолиты давно используются в промышленных процессах крекинга и изомеризации длинноцепочечных парафинов, однако роль Льюисовских (Л.К.Ц.) и Бренstedовских (Б.К.Ц.) кислотных центров цеолитов для этих процессов до сих пор остается дискуссионной.

Методом ИК-спектроскопии *in situ*, изучены формы адсорбции и превращение длинноцепочечных парафинов на примере декана на цеолитах H-γ и H-β при комнатной температуре и давлении насыщенных паров декана. Природу, концентрацию и пространственное распределение кислотных центров (в каналах, в полостях, на внешней поверхности) используемых цеолитов определяли методом ИКС с применением трех молекул зондов – CO, пиридина и хинолина по методикам, приведенным в [1]. Спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области 700-6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Адсорбция декана сопровождается формированием слабой водородной связи со всеми OH-группами цеолитов, OH-группы в малых полостях H-γ недоступны для взаимодействия с деканом. В начальный момент декан адсорбируется без превращений. Показано, что при адсорбции декана на цеолит H-β(1), на поверхности которого обнаружены супер-сильные Л.К.Ц. (теплота адсорбции CO, $Q_{CO}=60$ кДж/моль), происходит искажение молекулы с поляризацией C-H связи в CH₂-группе.

Длительный контакт цеолитов с парами декана сопровождается процессами превращения декана: образованием олефинов и изомеризацией. В ИК-спектрах (Рис. 1) наблюдается появление п.п. характерных для π-комплексов олефинов с Л.К.Ц. (855, 910, 1630-1635 и 2995 см⁻¹) и с некоторой задержкой появления п.п. *гем*-диметильных групп (1380 и 1395 см⁻¹), характерных для *i*-декана.

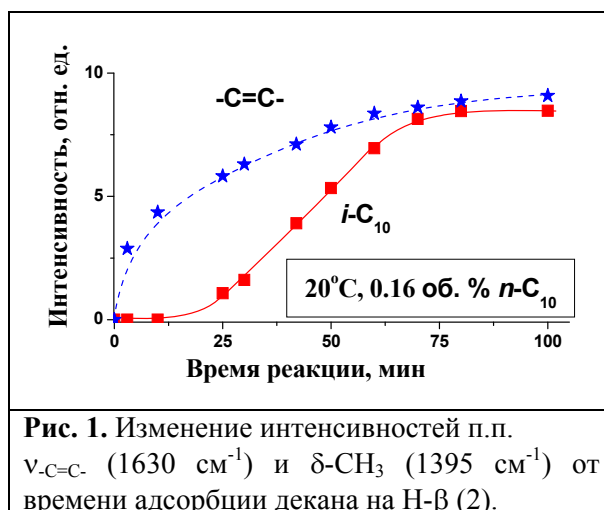


Рис. 1. Изменение интенсивностей п.п. $\nu_{C=C}$ (1630 см⁻¹) и δ_{CH_3} (1395 см⁻¹) от времени адсорбции декана на H-β (2).

УД₁₀-I-9

В таблице приведены данные о влиянии силы и пространственного расположения Л.К.Ц. и концентрации сильных Б.К.Ц. цеолитов как на количество образовавшихся *i*-декана и олефинов, так и их соотношение. Обнаружено, что эффективная скелетная изомеризация декана при 20°C (цеолит Н-β (2)) протекает только в присутствии сильных кислотных центров двух типов (Л.К.Ц. и Б.К.Ц.) в достаточной концентрации, близко расположенных в одной и той же «поре» цеолита (пространстве между нанодоменами цеолитного кристалла). Когда сильные Б.К.Ц. в большой концентрации расположены как в каналах цеолита, так и на внешней поверхности, а Л.К.Ц. присутствуют только на внешней поверхности, преобладают реакции дегидрирования и крекинга (цеолит Н-Υ). Показано, что наличие супер-сильных Л.К.Ц., в отсутствие сильных Б.К.Ц. в достаточной концентрации, не оказывает влияния на превращение декана (цеолит Н-β (1)). Не обнаружено превращение декана на цеолите Н-β (3) с низкой концентрацией К.Ц.

Таблица. Влияние кислотности цеолитов на низкотемпературное превращение декана.

Цеолит	Кислотные центры				$i\text{-C}_x/$ $n\text{-C}_{10}$	$\text{-C=C-}/$ $n\text{-C}_{10}$
	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ моль	Б.К.Ц. N _{OH} , (Σ)* мкмоль/г	Л.К.Ц. Q _{CO} , max кДж/моль	Преобладающее расположение Л.К.Ц.	I ₁₃₉₅ /I ₁₃₈₀ , %, **	I ₁₆₃₀ /I ₁₃₈₀ %, **
Н-β (1)	38	38	60	на внешней пов-ти	2	9
Н-β (2)	38	170	56,5	внутри микроблоков	35	38
Н-Υ	25	250	51,5	на внешней пов-ти	5	80
Н-β (3)	183	22	51,5	на внешней пов-ти	0	0

* - суммарная концентрация Б.К.Ц.

** - отношение интенсивности п.п. продуктов реакции (100 минут) к интенсивности п.п. декана до реакции.

Таким образом, обнаружено, что локализация сильных Л.К.Ц. и Б.К.Ц. в одной и той же «поре» цеолитов приводит к синергетическому эффекту кислотных центров различной природы в протекании реакции изомеризации декана. Л.К.Ц. участвуют в активации парафина с образованием олефинов. Изомеризация образующегося олефина осуществляется на соседнем Б.К.Ц. Расстояние между центрами должно соответствовать длине диффузионного прыжка реагирующей молекулы.

Литература:

[1.] Е.А. Паукштис. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск, Наука. 1992

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Силкина Е.Н.¹, Плетнева И.В.¹, Гаврилов Ю.А.¹, Исиченко И.В.²

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

²*НПО «НефтеСинтез», Москва*

kate.silkina@ya.ru

Проблема удаления или нейтрализации сераорганических примесей в природных углеводородах всегда являлась одной из первостепенных задач в процессах нефтедобычи и нефтепереработки. Сероводород и меркаптаны – наиболее токсичные компоненты углеводородного сырья. К тому же, они обладают высокой коррозионной активностью, что приводит в преждевременному износу промышленного оборудования. Постоянный рост экологических требований к товарной нефти и продуктам ее переработки, а также исчерпание запасов малосернистого сырья, требуют совершенствования известных и создания новых технологий обессеривания и демеркаптанации углеводородов.

Наиболее распространенные промышленные процессы очистки углеводородного сырья от сернистых примесей (Mercox, компания UOP; ДМС, ГУП «ВНИИУС») основаны на экстракционном поглощении сероводорода и легких меркаптанов водно-щелочными растворами с последующей регенерацией экстрагента в результате каталитического окисления образующихся меркаптидов. Для нейтрализации указанных примесей в нефтях, газовых конденсатах, мазутах также находят применение различные реагентные поглотители, в качестве которых используются растворы щелочей, азот- и кислородсодержащих соединений и их комбинации.

Альтернативный подход к рассматриваемой проблеме основан на принципиальной возможности каталитического окисления меркаптанов кислородом непосредственно в углеводородах. В докладе приведены результаты работ по созданию катализаторов окислительной димеризации тиолов и внедрению технологии бесщелочной демеркаптанации на объектах нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности РФ.

УД₁₀-I-10

На основании выполненного комплекса исследований были определены условия синтеза высокоэффективных катализаторов и технологические режимы (T , $P_{\text{возд}}$, $C_{\text{кт}}$) проведения процесса демеркаптанализации в зависимости от характеристик сырья.

Разработанные катализаторы и технология бесщелочной демеркаптанализации прошли опытно-промышленную апробацию на Московском НПЗ (керосиновая фракция), полупромышленные испытания на Астраханском ГПЗ (фракция мазута, 5 тыс. тонн). Получены положительные результаты по демеркаптанализации нефтей Сургутского, Талаканского и Бузулукского месторождений.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Ёлшин А.И.¹, Алиев Р.Р.²

¹ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск, Иркутская обл.

²ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,

Москва

arr11@mail.ru

Последние годы характеризуются ужесточением требований к качеству моторных топлив. В связи с введением в России стандарта на топливо Евро проблема получения малосернистых дизельных фракций с пониженным содержанием ароматических углеводородов становится все актуальнее. Учитывая, что на большинстве установок гидроочистки в переработку вовлекают продукты вторичного происхождения, характеризующиеся высоким содержанием непредельных и полициклических ароматических углеводородов, поставленная задача существенно осложняется. С целью решения указанной проблемы необходимо решение следующих ключевых моментов:

- подбор системы катализаторов, обеспечивающих глубокое гидрирование сернистых и ароматических углеводородов при низком выходе продуктов крекинга;
- обеспечение наибольшего контакта катализатора с исходным сырьём и равномерным его распределением по объёму реактора;
- выбор условий загрузки катализаторов с использованием защитных устройств с целью уменьшения роста перепада давления по реактору;
- полнота сульфидирования катализатора в возможно короткое время;
- определение технологических параметров с целью достижения наименьшей начальной температуры проведения процесса.

В таблице представлены результаты пилотных испытаний катализаторов АГКД-400-БК и АГКД-400-БН производства ОАО «Ангарского завода катализаторов и органического синтеза».

Как видно из данных Таблицы, наибольшей активностью в реакции гидрообессеривания как дизельного топлива, так и вакуумного газойля обладает АКМ образец (АГКД-400-БК). В реакциях же гидрирования ПАУ и азота более активен АНМ

УД₁₀-I-11

композиция (АГКД-400-БН). Следует отметить, что в промышленных условиях на установке гидроочистки дизельного топлива Л-24-6 ОАО «АНХК» система, включающая обе марки катализатора, успешно эксплуатируется в течение двух лет без регенерации при температурах 315-329°C, давлении 3,8–3,9 МПа и циркуляции водородсодержащего газа 330–360 нм³/м³ сырья.

Таблица.

Результаты испытаний катализаторов АГКД-400 в процессе гидроочистки дизельного топлива (фр. 180-360°C, S=0,65%, ПАУ=14%) и вакуумного газойля (фр. 360-520°C, S=1,4%, N₂-0,21%)

Показатели	АГКД-400-БН		АГКД-400-БК	
Давление, МПа	4,0	6,0	4,0	6,0
Сырьё – дизельное топливо				
Гидрогенизат:				
- содержание серы, ppm	38	9	23	6
- ПАУ, %	7,5	4,0	8,5	6
Сырьё – вакуумный газойль				
Гидрогенизат:				
- содержание серы, %	0,14	0,09	0,11	0,04
- азота	0,15	0,11	0,17	0,14

Результаты эксплуатации катализаторов типа АГКД-400 свидетельствуют о возможности получения дизельного топлива, отвечающего требованиям Евро-4.

Литература:

- [1.] Ёлшин А. И., Алиев Р. Р., Томин В. П. //Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №3. – с.15
- [2.] Алиев Р. Р., Ёлшин А. И., Виноградова Н. Я., Сергеев Д. А., Кукс И. В. Сборник научных трудов ВНИИ НП. М. – 2008 г. – с.14.
- [3.] Патент 2353644 (РФ). Способ гидроочистки нефтяных фракций/Ёлшин А. И., Сердюк Ф. И., Алиев Р. Р., Кукс И. В. и др.
- [4.] Алиев Р. Р., Ёлшин А. И., Галиев Р. Г. Oil & Gaz Eurasia, 2009, №4, p.34.

**СИНТЕЗ, ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ
СВОЙСТВ СИСТЕМЫ NiO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ КАК КАТАЛИЗАТОРА
ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА**

Михайлова М.С., Лавренов А.В., Булчевский Е.А.,
Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Дроздов В.А.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
rina@ihcp.oscsbras.ru*

Для устранения сырьевого дефицита пропилена в настоящее время активно разрабатываются и внедряются в мировую промышленную практику катализаторы и технологии метатезиса этилена и бутенов-2 в пропилен. Недостатком действующих процессов «перевода» этилена в пропилен является их многостадийность. При этом предварительно на отдельном катализаторе проводят димеризацию этилена в бутен-1, бутен-1 на отдельном катализаторе изомеризуют в бутены-2 и только затем смесь этилена и бутенов-2 подвергают метатезису. Между тем не существует принципиальных термодинамических ограничений для реализации всех необходимых стадий превращения этилена в пропилен (димеризация, изомеризация, метатезис) в одних условиях, обеспечивающих достаточный для практики выход пропилена (15-20%). Однако известные данные о создании полифункциональных катализаторов для одностадийного синтеза пропилена из этилена отрывочны и не носят систематический научный характер.

В рамках данной работы впервые предпринята попытка «объединения» свойств нанесенного оксида рения, как активного компонента катализаторов метатезиса, со свойствами нанесенного оксида никеля, как активного компонента катализаторов димеризации этилена, с использованием единого кислотного алюмооборатного носителя для создания нового полифункционального катализатора для прямого, одностадийного синтеза пропилена из этилена.

Синтез образцов системы NiO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ проводился пропиткой носителя растворами Ni(NO₃)₂ и HReO₄ с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием при 550°C. Содержания NiO и Re₂O₇ варьировались в пределах 0-15 и 0-20 мас%, соответственно. По данным термического анализа формирование оксидных фаз NiO и

УД₁₀-I-12

Re₂O₇ на поверхности носителя обеспечивается при температуре 450-500°C. При повышении температуры наблюдается возгонка оксида рения, которая усиливается

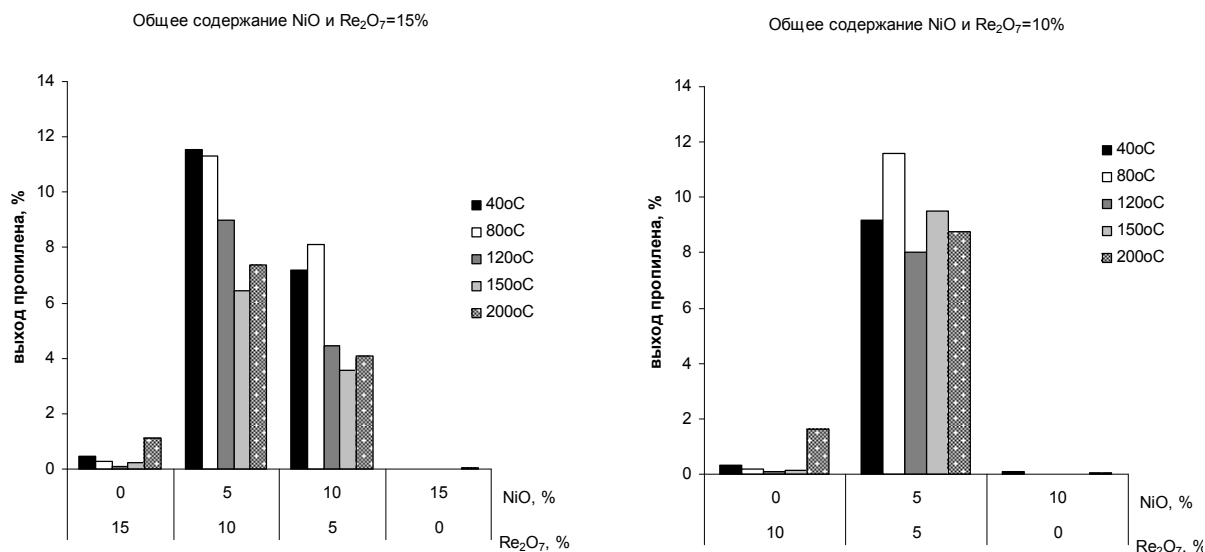


Рис. Влияние химического состава системы NiO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃ на выход пропилена

с увеличением его содержания. Модифицирование снижает величину удельной поверхности катализаторов по сравнению с исходным носителем. При этом образцы, приготовленные методом совместной пропитки, имеют более высокую удельную поверхность, чем образцы, приготовленные последовательным нанесением. Данные спектральных исследований образцов катализаторов (ИК, ИК адсорбированного СО, ЭСДО) свидетельствуют как о взаимодействии активных компонентов с носителем, так и друг с другом с сохранением своих исходных степеней окисления.

Результаты каталитических испытаний (40-200°C, 0.1 МПа, массовая скорость подачи этилена 1 ч⁻¹) показали, что наибольший выход пропилена (11.6 мас%) обеспечивается на образце, содержащем 5 мас% NiO и 10 мас% Re₂O₇ при температуре 40°C, а при температуре 80°C на образце, содержащем 5 мас% NiO и 5 мас% Re₂O₇. В обоих случаях селективность образования пропилена составляет более 70%. При этом основными побочными продуктами являются н-бутены, образующиеся с селективностью 17-22 мас%, и которые могут быть направлены на повторный метатезис с этиленом.

Приготовление катализаторов методом совместной пропитки обеспечивает лучшие показатели процесса одностадийного получения пропилена из этилена по сравнению с последовательным нанесением.

**ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ
УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНЕСЕННОГО
ЦИНКАЦЕТАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА НОВОГО
ПОКОЛЕНИЯ**

Бакланова О.Н.^{1,2}, Лавренов А.В.¹, Лихолобов В.А.^{1,2},
Чиркова О.А.¹, Гуляева Т.И.¹, Дроздов В.А.^{1,2}

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Омский государственный технический университет, Омск*

baklanova@ihcp.oscsbras.ru

В настоящее время важной тенденцией развития химической технологии становится использование катализаторов на основе синтетических углеродных материалов, обеспечивающих эффективность действия нанесенных активных компонентов самой различной природы – металлов, оксидов, сульфидов, солей. Это определяет и широкий спектр применения таких катализаторов, начиная от процессов нефтепереработки и нефтехимии и заканчивая тонким органическим синтезом. При этом для каждого нового процесса, как правило, является необходимым специальный подбор углеродного носителя с учетом влияния его структурных и текстурных характеристик, функционального покрова поверхности, внешней геометрической формы на показатели свойств конечного нанесенного катализатора.

Одними из наиболее востребованных в ближайшее время могут стать нанесенные цинкацетатные катализаторы синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты, что связано с развитием технологий получения дешевого ацетилена из природного газа. Активные угли, которые традиционно используются в качестве носителей цинкацетатных катализаторов, с одной стороны имеют необходимую для формирования высокой активности микропористость, с другой отличаются крайне низкими механическими свойствами и неправильной формой частиц, что особенно критично для синтеза винилацетата в условиях реакторов с псевдоожиженным слоем. Для выпускаемых сегодня в опытно-промышленных условиях углерод-углеродных композитов типа Сибунит, наоборот, характерны высокая прочность, почти идеальная сферичность гранул, но и преимущественно мезопористая структура, которая не является оптимальной для катализаторов синтеза винилацетата.

УД₁₀-I-13

Ранее было показано, что снижение размера частиц сажи, используемой для синтеза углеродных материалов типа Сибунит, положительно влияет на величину их удельной поверхности и прочность гранул. В данной работе проведены детальные исследования влияния природы исходного технического углерода и условий синтеза на текстурные характеристики углерод-углеродных композиционных носителей в том числе с целью получения материалов с развитой микропористостью, необходимой для их дальнейшего использования для получения высокопрочных и износостойких цинкацетатных катализаторов.

Основу для приготовления углерод-углеродных композиционных материалов составляла экструзионная технология, включавшая приготовление пластичной углеродной пасты из дисперсного технического углерода с введением фурфуролилового спирта, шнековую экструзию пасты в цилиндрические гранулы диаметром 0,4-0,5 мм с последующими стадиями сушки, науглероживание пропан-бутановой смесью при температуре 850°C, активацию водяным паром при 900°C. В результате показано (см. табл.), что использование в качестве исходного сырья технического углерода промышленных марок П267 и П145 обеспечивает получение углеродных материалов с удельной поверхностью 600-800 м²/г и с суммарным объемом пор до 1,4 см³/г. При этом на долю микропор с размерами около 0,63 нм приходится около 25%. Объем мезопор со средним диаметром 16-19 нм составляет 0,62-1,05 см³/г. Содержание макропор с размерами 50-200 нм не превышает 5%. Исходя из этого, полученные углеродные материалы могут считаться перспективными носителями для цинкацетатных катализаторов нового поколения, отличительной особенностью которых будут являться более высокий уровень стационарной активности и увеличенный срок службы.

Таблица – Текстурные характеристики микро-мезопористых углеродных носителей

Марка исходного ТУ	П145	П267
Удельная поверхность по БЭТ,	835	612
Суммарный объем пор,	1,37	0,85
Объем мезопор, см ³ /г	1,05	0,62
Средний диаметр мезопор (расчет ВН-методом по десорбции N ₂), нм	19,4	16,3
Объем микропор, см ³ /г	0,31	0,23
Средняя ширина микропор (расчет НК-методом по адсорбции N ₂), нм	0,63	0,63

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ MgO И ГЕНЕРАЦИЯ РАДИКАЛОВ НА MgO ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Васильева Н.А.¹, Уваров Н.Ф.², Буянов Р.А.¹

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

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Nel@catalysis.ru

Исследована электропроводность поликристаллического MgO в температурном интервале 350 – 750°C. Показано, что она определяется переносом поверхностных электронно-дырочных дефектов и зависит от приложенного напряжения. Обнаружено, (рис. 1), что в области температур около 620°C и при низких значениях приложенного напряжения наблюдается резкое уменьшение проводимости на 1-2 порядка в узкой температурной области $\Delta T = 75^\circ$, сопровождаемое сменой знака поверхностных носителей заряда.

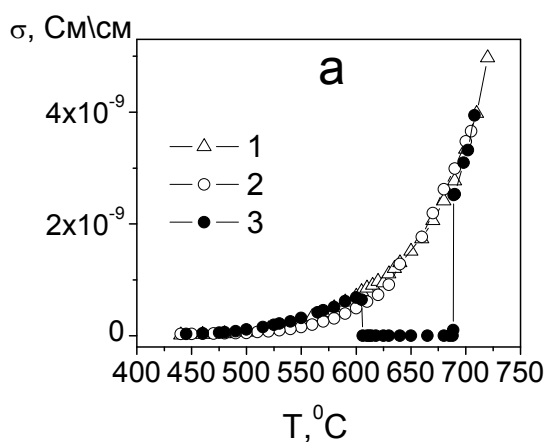


Рис. 1. Зависимость электропроводности σ от температуры при разных скоростях нагрева MgO: быстрый (3-10 град/мин) нагрев (1); быстрое охлаждение (2); медленный (0.5 град/мин) нагрев (3).

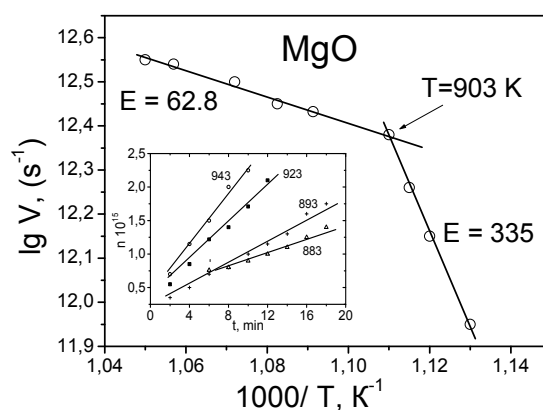


Рис.2. Аррениусовы зависимости генерации радикалов на оксиде магния. Энергии активации до и после излома приведены в кДж моль⁻¹. На врезке показаны типичные кривые накопления.

Предложен метод расчета поверхностного потенциала в оксиде магния с помощью модели Штерна [1]. Модель позволяет рассчитать значения изоэлектрических точек, T_i , т.е. температур, при которых происходит смена знака поверхностного потенциала. Показано, что $T_i = 630^\circ\text{C}$, рис. 3. В этой же области температур наблюдается эффект «зажигания» каталитической активности оксида магния [2] в реакциях генерации

УД₁₀-I-14

радикалов при каталитическом радикально-цепном пиролизе углеводородов (рис. 2). Показано, что при температуре ниже T_i дырочные центры O_O^\bullet в MgO не могут выйти на поверхность, так как находятся в диффузном слое и экранированы от газофазных реакций отрицательно заряженными дефектами, например V_{Mg}'' . При температуре T_i центры O_O^\bullet получают возможность выхода на поверхность, поверхностный заряд меняет знак. На кривой зависимости электропроводности от температуры образуется ступень с очень низкими значениями электропроводности, $I \sim 10^{-12}$ а. Активные центры O_O^\bullet включаются в реакции гетерогенного инициирования цепей. Наблюдается эффект «зажигания» активности поверхности в катализе цепного процесса. Стационарная концентрация поверхностных дырочных центров $[O_O^\bullet]_s$ в условиях пиролиза углеводородов обусловлена в основном газофазными реакциями. Релаксация O_O^\bullet в объем катализатора затруднена из-за существования двойного слоя и низкой электропроводности оксида магния на дне ступени. Двойной слой выступает в роли диода.

Таким образом, каталитическая активность оксида магния в радикально-цепном процессе пиролиза углеводородов и эффект «зажигания» активности поверхности обусловлены перезарядкой поверхности при изоэлектрической температуре T_i и выходом на поверхность активных центров O_O^\bullet , которые с химической точки зрения являются радикалами.

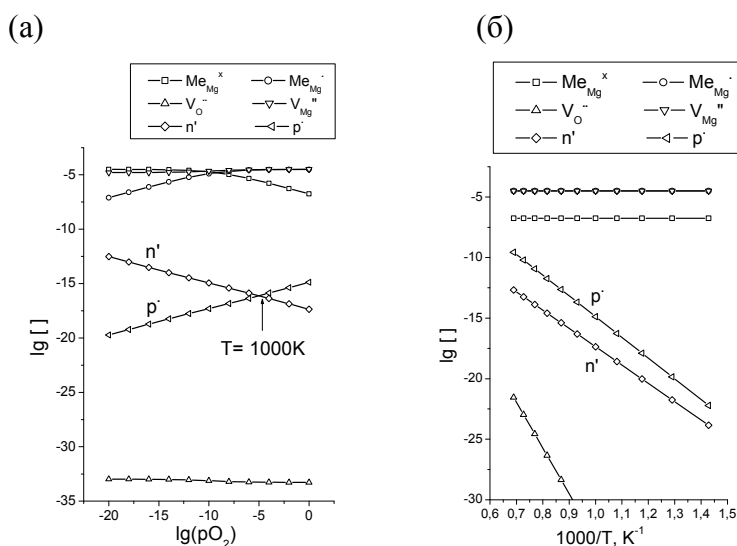


Рис. 3. Зависимость концентрации дефектов от давления кислорода (а) и температуры (б) при $pO_2 = 1 \text{ atm.}$, рассчитанные при условии $[OH_O^\bullet] = 1 \text{ ppm}$ и примесь металла в оксиде магния составляет 100ppm.

Литература:

- [1.] Уваров Н.Ф. // Электрохимия. 2007, т. 43, №. 4, с. 388–397.
- [2.] Васильева Н.А., Буянов Р.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т.12. №6. С.661-668.

**ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА
ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СУБОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА
ФЕХРАЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Сигаева С.С., Райская Е.А., Плаксин Г.В., Цырульников П.Г., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

s_in_cube@mail.ru

Высокотемпературный (> 1000°C) пиролиз метана (природного газа) как такового или с добавлением кислорода широко используется для получения ацетилена [1, 2]. В литературе отсутствуют сведения об использовании катализаторов в этих условиях. В то же время сведения из патентов [3] позволили нам предположить, что и в этих условиях катализатор будет влиять на выход и селективность продуктов пиролиза. Нами разработана методика, согласно которой метан подаётся непосредственно на катализатор, представляющий собой разогреваемую электрическим током спираль. При этом мы использовали спираль из термообработанной фехральной проволоки [4].

Было исследовано влияние соотношения метан/кислород на конверсию метана и селективность по C₂-продуктам. Катализатор исследовали в условиях безкислородной конверсии метана и в присутствии кислорода при соотношениях метан : кислород 15:1 и 9:1. Кроме того, было установлено, что на селективность по C₂ – продуктам оказывают влияние физические характеристики газовой фазы, определяемые, главным образом, инертным газом - разбавителем.

Целью представленной работы является изучение влияния природы инертной составляющей газовой фазы (аргон, азот, гелий) на селективность продуктов пиролиза и, в частности, на морфологические особенности отлагающегося углерода.

Таблица 1. Влияние природы газа-разбавителя на селективность по продуктам в реакции окислительного пиролиза метана.

Среда	Селективность по продуктам, S, %				
	C ₂ H ₆ (900 °C)	C ₂ H ₄ (960 °C)	C ₂ H ₂ (960 °C)	CO (1000 °C)	C ₂ H ₂ (1140 °C)
Азот	19,2	15,7	1,5	59,9	21,0
Аргон	15,3	15,0	1,3	52,3	25,9
Гелий	10,1	11,4	1,3	42,3	32,3

УД₁₀-I-15

В условиях окислительного пиролиза метана шло накопление углерода на поверхности фехральных спиралей. На рис. 1 представлены различные морфологические типы углеродных отложений в зависимости от природы инертного разбавителя газовой смеси.

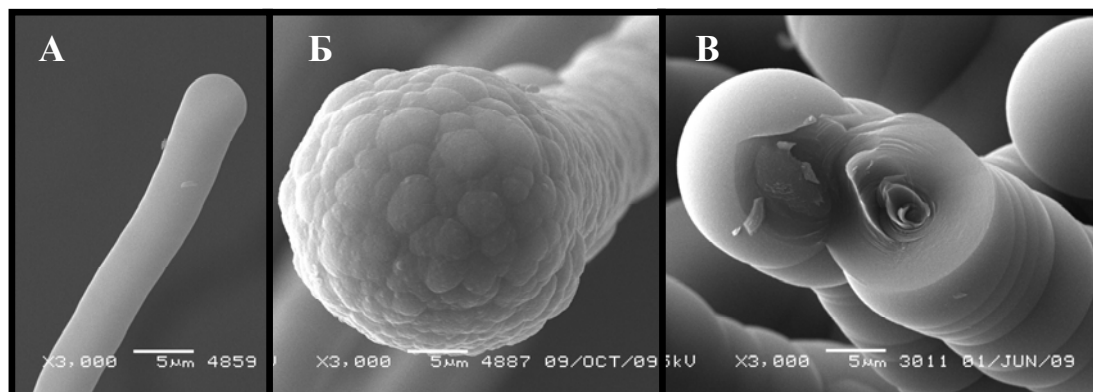


Рис. 1. Углеродные образования, полученные в реакции окислительного пиролиза метана при условии метан/кислород = 15/1 в среде: А) гелия, Б) аргона, В) азота.

Выяснение механизмов роста подобных углеродных частиц представляет большой интерес. В частности, вероятно, существенную роль в росте частицы на поверхностном зародыше может играть аэрозоль углеродных частиц нанометрового размера в газовом слое у поверхности фехральной проволоки – катализатора.

Выводы.

Показано значительное влияние условий протекания процесса: природы газоразбавителя на выход и селективность по ацетилену. Обнаружены новые формы углеродных образований на поверхности фехрального катализатора в условиях окислительного пиролиза. Показано, что их морфология существенно зависит от природы инертного газа – разбавителя, изменяющего теплопроводность газовой смеси.

Литература:

- [1.] Миллер С. А. Ацетилен и его свойства, получение и применение. М.: Химия, 1969;
- [2.] Евланов С. Ф., Лавров Н. В. Научные основы каталитической конверсии углеводородов. – М., 1977. - 232с.
- [3.] Brophy J.H. Manning R. P. //European Patent №0178853, A2 В 3/02 23.04.85.
- [4.] С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников, Д.А. Шляпин, Т.С. Дорофеева, Н.Н. Войтенко, В.И. Вершинин, Н.А. Давлеткильдеев, Г.Б. Кузнецов, С.Л. Канашенко// Пиролиз метана на катализаторе Ni / фехраль. 1. Подготовка носителя и приготовление катализатора// Журнал прикладной химии, 2009, т.82, №2, с. 313 - 316

**СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СИСТЕМ Pt/ γ -Al₂O₃ И Pt/V₂O₃-Al₂O₃ ДЛЯ ПРОЦЕССА
ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА**

Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Лавренов А.В., Гуляева Т.И.,
Арбузов А.Б., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Кудря Е.Н.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
juliana@ihcp.oscsbras.ru*

Получение и использование моторных топлив биологического происхождения, или так называемых биотоплив, в последнее время рассматриваются как необходимые меры для принципиального улучшения мировой экологической ситуации. В отличие от традиционных нефтяных топлив, биотоплива характеризуются практически полным отсутствием сернистых, азотистых соединений, ароматических углеводородов и тяжелых металлов, а главное, являются полностью возобновляемыми. Для получения биодизельных топлив наиболее перспективным считается процесс гидродеоксигенации растительных масел.

В рамках данной работы проведено сопоставление эффективности Pt-содержащих катализаторов, полученных на основе алюмооборатного и алюмооксидного носителей, в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла.

Синтез алюмооборатного носителя проводили путем смешения псевдобемита с раствором ортоборной кислоты с последующим прокаливанием при 550°C. Закрепление платины осуществлялось путем пропитки носителей раствором H₂PtCl₆ с последующими стадиями сушки и прокаливания на воздухе при 500°C, восстановительной обработки в водороде при 500°C. Содержание Pt в катализаторах составляло 0.5 масс. %. Полученные катализаторы были исследованы методами рентгенофазового анализа, температурно-программируемого восстановления, хемосорбции СО, ИК-спектроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированного СО, ЭСДО, температурно-программируемой десорбции аммиака. Испытания катализаторов в процессе гидродеоксигенации проводились на проточной установке в среде водорода при температуре 350°C, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи подсолнечного масла 1.0 ч⁻¹.

УД₁₀-I-16

По данным рентгенофазового анализа восстановленных форм катализаторов нанесенные частицы металлической платины не обнаруживаются. Изучение формирования активной поверхности катализаторов методом температурно-программируемого восстановления показало наличие на обоих носителях двух областей поглощения водорода с максимумами при 200 и 350°C, соответствующими образованию металлических частиц Pt. Методы УФ и ИК-спектроскопии указывают на присутствие в катализаторах наряду с частицами металлической платины также и ее заряженных состояний (Pt⁺, Pt²⁺). Хемосорбционная дисперсность частиц платины на алюмообратном носителе (41%) уступает дисперсности платины на оксиде алюминия (58 %), что объясняется различиями в механизме закрепления H₂PtCl₆ на кислотной (B₂O₃-Al₂O₃) и амфотерной (Al₂O₃) подложках. По данным температурно-программируемой десорбции аммиака количество кислотных центров алюмообратного носителя (501 мкмоль/г) практически в 1.5 раза превышает количество кислотных центров γ-оксида алюминия (338 мкмоль/г).

Каталитические испытания показали, что система Pt/B₂O₃-Al₂O₃ обеспечивает полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла с выходом жидких продуктов 78.6 мас%, состоящих из алканов, изоалканов, нафтенов и воды. При этом доля дизельной фракции (конец кипения до 350°C) в органической части жидких продуктов достигает 98 мас%, в состав которой входят почти исключительно н-алканы C₁₅-C₁₈ (98.2 мас%). В отличие от этого система Pt/γ-Al₂O₃ характеризуется присутствием кислородсодержащих соединений в жидких продуктах гидродеоксигенации (насыщенные карбоновые кислоты C₁₆-C₁₈, их метиловые эфиры, насыщенные спирты C₁₈), а также образованием воды лишь в следовых количествах.

Таким образом, можно предположить, что большая эффективность системы Pt/B₂O₃-Al₂O₃ в гидродеоксигенации подсолнечного масла обусловлена протеканием процесса по направлению гидрирования/дегидратации, которое обеспечивается ярко выраженными кислотными свойствами алюмообратного носителя. Последние, по-видимому, способствуют дегидратации молекул насыщенных спиртов, как промежуточных продуктов восстановления карбоновых кислот, образующихся при распаде молекул триглицеридов, до нормальных алканов.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ

Уржунцев Г.А., Краснов А.В., Ечевский Г.В.

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

urg@ngs.ru

Спустя 30 лет после открытия уникальной каталитической активности сульфатированного оксида циркония в превращениях легких парафиновых углеводородов был создан и, с середины 90 годов широко применяется, катализатор низкотемпературной изомеризации на его основе. Его активность не уступает активности традиционных катализаторов на основе хлорированного оксида алюминия, а преимущества заключаются в большей устойчивости к каталитическим ядам.

Существующие способы синтеза катализатора сложны, многостадийны и плохо воспроизводимы, соли циркония, используемые для синтеза, имеют непостоянный состав, влияющий на свойства катализатора /1/.

Целью нашего исследования являлась разработка управляемого и воспроизводимого синтеза анион-модифицированных оксидов циркония с заданными свойствами. В качестве исходного соединения был выбран оксикарбонат циркония, который превращается при температуре выше 70°C в линейные полимеры гидратированного оксида циркония. Оксикарбонат циркония хорошо растворим в растворах карбонатов щелочных металлов и аммиака.

Предлагаемая нами схема приготовления катализатора /2/ проста и состоит из стадии терморазложения аммиачного раствора оксикарбоната циркония в водной среде, с последующей адсорбцией на суспензию гидратированного оксида циркония модифицирующих компонентов – металла VIII группы и аниона – сульфата, вольфрамата и т.д. Гидратированный оксид циркония фильтруется, при этом не требуется промывка, осадка и подвергается экструзионной грануляции без связующего. Способами регулирования свойств катализатора являются: разбавление, температура, скорость подачи карбонатного комплекса, введение добавок, обеспечивающих обрыв цепи полимеризации комплекса. Например, увеличение разбавления приводит к плавному уменьшению дисперсности частиц. При этом увеличивается поверхность

УД₁₀-I-17

катализатора. Такой простой прием позволяет получать дисперсность до 8.5 нм и поверхность катализатора до 170 м²/г.

Катализатор низкотемпературной изомеризации, полученный в оптимальных условиях в присутствии органической добавки, обрывающей полимеризацию оксида циркония, представляет собой по данным РФА хорошо окристаллизованный, тетрагональный, сульфатированный оксид циркония с дисперсностью частиц около 5 нм с поверхностью до 200 м²/г.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтверждают правильность оценки дисперсности из данных РФА.

Каталитическая активность сульфатированного оксида циркония исследована в реакции скелетной изомеризации углеводородов - бутана, пентана, гексана, и углеводородной фракции НК-62. Показано, что его активность в изомеризации пентана и гексана весьма высока. Равновесная степень превращения для этих углеводородов достигается при нагрузках более 4 час⁻¹. Неожиданной является низкая активность в изомеризации н-бутана. Равновесная степень превращения в этом случае не достигается даже в области очень низких нагрузок. Показано, что активность катализатора в изомеризации н-бутана определяется концентрацией водорода в исходной смеси. При мольных соотношениях водород/н-бутан – 0.15-0.3 сульфатированный оксид циркония проявляет высокую активность, селективность и стабильность в изомеризации н-бутана, что делает его перспективным в качестве замены хлорированного оксида алюминия в процессе «Бутамер».

В результате исследований поведения разработанного нами катализатора в течение длительного пробега в изомеризации пентан-гексановой промышленной фракции НК-62 были получены следующие результаты: в течении 40 часов пробега активность катализатора не изменялась; средний показатель селективности по изопентану составил 72 %, по сумме диметилбутанов - 49 %, индекс изомеризации TIN составил в среднем 121 пункт, что позволяет оценить октановое число изомеризата более чем в 86 пунктов.

Сопоставление активности разработанного в Институте катализа и промышленного катализатора показывают, что катализатор, полученный по методу терморазложения оксикарбоната циркония, более активен, что позволяет снизить температуру процесса и получить дополнительное увеличение октанового числа изомеризата.

Литература:

- [1.] K. Arata, Adv. Catal. 37, (1990), 165
- [2.] Патент РФ 2,306,175., опублик. 20.09.2007г

АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ НА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СУПЕРКИСЛОТЕ

Шириязданов Р.Р., Ахметов С.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

petroleum9@bk.ru

Сочетание протонсодержащих и Льюисовских кислот позволяет получать комплексные суперкислотные системы. Значение функции кислотности Гаммета H_0 находится в пределах $-18 \div -25$ [1].

Гетерогенизация таких систем на неорганические носители позволяет сочетать те ценные свойства, которыми в отдельности обладают известные жидкие и твердые кислотные катализаторы. Один из таких каталитических комплексов на основе 7% раствора пентафторида сурьмы во фторсульфоновой кислоте ($\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$), нанесенных на силикагель, был испытан в процессе алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией. Параметры и показатели процесса алкилирования приведены в таблице.

Таблица. Параметры и показатели процесса алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией на гетерогенизированной комплексной суперкислоте

Параметры и показатели процесса	($\text{HSO}_3\text{F}+\text{SbF}_5$)/ силикагель
Температура, °С	30
Давление, МПа	2,0
Объемная скорость подачи бутиленов, ч ⁻¹	0,05
Степень конверсии бутиленов α , %	95,0
Выход алкилата на олефины ω , г/г бутил.	1,92
C ₅ -C ₇ , % масс.	25,3
C ₈ , % масс.	72,1
C ₉₊ , % масс.	2,6

Литература:

[1.] Штейнгарц В.Д. Суперкислоты // Соросовский образовательный журнал. – 1999. - № 3. – С. 82-87.

УД₁₀-I-19

**АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ WO₃/ZrO₂ В РЕАКЦИИ
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ**

Шириязданов Р.Р., Ахметов С.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

petroleum9@bk.ru

Сульфатированный диоксид циркония (SZ) характеризуется наиболее сильными кислотными центрами в ряду известных твердофазных суперкислот и проявляет высокую активность в процессе алкилирования изобутана олефинами C₂-C₄ [1-3]. Однако, в последнее время высказывается мнение о безуспешности попыток создания эффективных промышленных образцов на основе SZ, связанное с восстановительной реакцией сульфатной серы, являющейся собственно стадией инициирования цепного процесса, сопровождающегося генерированием трет-бутильных катионов [4].

В качестве альтернативы SZ авторами были испытаны каталитические системы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония (WO₃/ZrO₂). Образцы готовили методом пропитки гидроксида циркония раствором метавольфрамата аммония и прокаливанию при 800-820 °С. Результаты испытаний каталитической системы WO₃/ZrO₂ в реакции алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией и сравнение их с образцами SZ [3] приведены в таблице.

Таблица. Результаты алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией на каталитических системах WO₃/ZrO₂ и SZ.

Параметры и показатели процесса	Катализатор	
	SZ	WO ₃ /ZrO ₂
Температура, °С	40	40
Давление, МПа	-	2,0
Объемная скорость подачи бутиленов, ч ⁻¹	0,2	0,1
Степень конверсии бутиленов α, %	100,0	100,0
Выход алкилата на олефины ω, г/г бутил.	1,81	1,92
C ₅ -C ₇ , % масс.	19,30	17,82
C ₈ , % масс.	79,81	80,41
C ₉₊ , % масс.	0,89	1,77

Литература:

- [1.] Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Пер. с японского. М.: Мир, 1993. 422 с.
- [2.] Штейнгарц В.Д. Суперкислоты // Соросовский образовательный журнал. – 1999. - № 3. – С. 82-87.
- [3.] Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич В.П. и др. Алкилирование изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // Журнал прикладной химии. – 2003. - т. 76. - № 11. - С. 570-578.
- [4.] Галзи В.П. К вопросу о механизме алкилирования изобутана бутиленами // Химическая промышленность. - 2008. - Т. 85. - № 8. – С.388-391.

УД₂₀-II-1

ВЛИЯНИЕ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА И ГЕКСЕНА-1 НА СИСТЕМАХ бис[N-(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН)-2,3,5,6-ТЕТРАФТОРФЕНИЛАНИЛИНАТО]М (IV) ДИХЛОРИД/МАО (M = Ti, Zr)

Бравая Н.М.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.

nbravaya@cat.icp.ac.ru

Каталитические системы на основе бис(феноксиминовых) (FI) хелатных комплексов переходных металлов 4 Группы являются наиболее яркими представителями нового поколения пост-металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов [1-3]. Каталитические свойства комплексов легко модифицируются и “настраиваются” на получение конкретного полиолефина выбором органического лиганда, переходного металла, определенного активатора и т.д. Одним из наиболее интересных свойств некоторых FI комплексов титана, особенно комплексов с фторным заместителем в *орто*-положении =N-Ph – фрагмента, является способность проводить “живую” полимеризацию этилена и пропилена даже при повышенных температурах реакции (50-70) °С. Вместе с тем, для этих катализаторов за пределами рассмотрения находятся явления, связанные с влиянием субстратов, способных к внешне- или внутренне сферной координации, которые, как показано, в представленных результатах, могут привести к значительному изменению их стабильности и каталитических свойств.

В докладе будут представлены экспериментальные данные о влиянии триметилалюминия (ТМА), содержащегося в МАО, на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена (ПЭ), формирующегося на FI дихлоридном титановом катализаторе при его активации МАО с различным содержанием ТМА. В присутствии ТМА формируется полиэтилен (ПЭ), кривые молекулярно-массового распределения которого не являются унимодальными, а с увеличением времени полимеризации наблюдается значительное снижение прироста молекулярных масс по сравнению с катализатором, активированным “сухим” МАО. При этом суммарные коэффициенты полидисперсности M_w/M_n остаются $\ll 2$. Показано также, что на циркониевом катализаторе присутствие в реакционной среде ТМА снижает способность к внедрению

сомономера в сополимеризации этилена с пропиленом и гексеном-1. Предполагается, что причиной наблюдаемых эффектов является обратимая внешнесферная координация ТМА по кислородному атому O-Rh-фрагмента.

Показано, что катионные комплексы, формирующиеся под действием MAO, подвержены дезактивации по реакции обмена лигандов комплексов на метильные группы ТМА с образованием $LAiMe_2$, а уменьшение концентрации ТМА сопровождается уменьшением скорости обмена. В присутствии гексена-1 на титановом катализаторе селективно происходит изомеризация гексена-1 в гексен-2. Присутствие в реакционной среде ТМА подавляет процессы изомеризации гексена-1. В случае циркониевого катализатора происходит полимеризация гексена-1 с образованием полигексена с концевыми виниленовыми группировками. В отсутствие ТМА на циркониевом катализаторе наблюдается также сопутствующая реакция изомеризация макромономеров с образованием полигексеновых цепочек с концевыми тризамещенными двойными связями. Присутствие в реакционной среде ТМА подавляет процесс изомеризации. Присутствие же гексена-1 подавляет реакцию обмена лиганда катионных комплексов как титана, так и циркония на метильную группу ТМА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 08-03-00956, 08-03-12134-офи, 09-03-12265-офи_м).

Литература:

- [1.] Makio H., Kashiwa N., Fujita T.// Adv. Synth. Catal. 2002, V. 344, P. 477.
- [2.] Matsukawa N., Ishii S., Furuyama R., Saito J., Mitani M., Makio H., Tanaka H., Fujita T.// e-Polymers 2003. № 021. P. 1
- [3.] Mitani M., Saito J., Ishii S., Nakayama Y., Makio H., Matsukawa N., Matsui S., Mohri J.-I., Furuyama R., Terano H., Bando H., Tanaka H., Fujita T.// Chemical Record. 2004. V. 4. P.137.

УД₂₀-II-2

**ТИТАНМАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА:
ЭФФЕКТ ДОНОРОВ**

Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Мацько М.А.

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

bukatov@catalysis.ru

При полимеризации пропилена на современных титанмагниевого катализаторах состава $TiCl_4/D_1/MgCl_2 - AlEt_3/D_2$ (D_1 – внутренний донор, D_2 – внешний донор) важную роль играют стереорегулирующие электронодонорные соединения D_1 и D_2 . Помимо влияния доноров на активность и стереоспецифичность титанмагниевого катализатора они оказывают существенное влияние на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение получаемого полипропилена. В работе приведены данные по влиянию различных доноров (моноэфира и 1,2 – диэфиров сложных ароматических кислот, простых 1,3 – диэфиров и др. в качестве внутренних доноров, различных алкоксисиланов в качестве внешних доноров) на активность и стереоспецифичность титанмагниевого катализатора и свойства полипропилена.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА СЛОИСТЫХ
НОСИТЕЛЯХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КАК МЕТОД
СИНТЕЗА НАНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Бревнов П.Н., Новокшонова Л.А.

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

pbrevnov@chph.ras.ru

Идея иммобилизации металлоорганических катализаторов на поверхности используется для введения наполнителей в полиолефины на стадии синтеза (метод полимеризационного наполнения). В данной работе метод полимеризационного наполнения применен для синтеза нанокomпозиционных материалов на основе полиолефинов и слоистых наполнителей различной природы: слоистого силиката монтмориллонита и нанослоев графита. Введение слоистых нанонаполнителей в полимеры дает возможность значительно улучшить механические и придать функциональные свойства материалам при низких степенях наполнения, при этом уровень достигаемых характеристик определяется степенью диспергирования исходных частиц наполнителей на отдельные нанослои.

Для достижения высокой степени дисперсности нанослоев наполнителя в полимерной матрице, как правило, необходимо проведение предварительной модификации наполнителей. Монтмориллонит (ММТ) обычно модифицируют путем замещения межслоевых катионов натрия на органические катионы аммония, что приводит к повышению его органophilности и увеличению межслоевого пространства. Синтез нанокomпозитов осуществляли путем интеркалирования компонентов металлоорганических катализаторов в межслоевое пространство органически модифицированного монтмориллонита и последующей полимеризации мономера. Количественное исследование хемосорбции компонентов катализатора на ММТ в сочетании с рентгеноструктурным анализом позволило определить условия эффективного интеркалирования катализатора в межслоевое пространство ММТ. Под действием полимера, образующегося на интеркалированном катализаторе, достигается эксфолиация частиц слоистого силиката на нанослои, диспергированные в полимерной матрице. Структура синтезированных композитов и степень эксфолиации частиц ММТ были исследованы методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рассеяния очень холодных нейтронов.

УД₂₀-П-3

Синтезированные полиэтиленовые нанокомпозиты при содержании всего ~ 2-3 об.% ММТ характеризуются в сравнении с ненаполненным полимером: резким улучшением барьерных свойств – газопроницаемость по N₂, O₂ и CO₂ снижается в 3-4 раза, увеличением динамического механического модуля в 1,5 – 2,4 раза в температурном интервале –150÷+150°C, повышением теплостойкости на 20-40°C и термостабильности на 30–60°C, а также снижением горючести в результате образования защитного слоя кокса на поверхности нанокомпозита в процессе горения.

Предварительная модификация графита заключалась непосредственно в получении его нанослоев в результате термической эксфолиации окисленного графита путем быстрого нагрева до 1000°C. В ряде случаев полученный терморасширенный графит (ТГ) подвергали дополнительной обработке ультразвуком (ТГ-УЗ).

Синтез нанокомпозитов осуществляли путем активации ТГ компонентами металлоорганического катализатора и последующей полимеризации этилена.

Структуру ТГ, ТГ-УЗ, а также синтезированных нанокомпозитов исследовали методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что при полимеризации на каталитически активированном наполнителе каждый нанослой графита покрывается полимером, при этом, в зависимости от условий подготовки наполнителя, могут быть получены нанокомпозиты с различной структурной организацией нанослоев графита в полимерной матрице, что оказывает значительное влияние на свойства материалов.

Методом ТГА показано, что синтезированные нанокомпозиты характеризуются значительным (на 50°C) повышением устойчивости к термоокислительной деструкции по сравнению с ненаполненным ПЭ.

Исследование электропроводности полученных нанокомпозитов показало, что в зависимости от структурной организации нанослоев графита в полимерной матрице, порог перколяции составляет всего 1-3 % об. При этом достигается электропроводимость порядка 0,1 (Ом·см)⁻¹, что позволяет использовать такие нанокомпозиты в качестве антистатических материалов, экранов для защиты от электромагнитного излучения, а также полупроводящих слоев в силовых кабелях.

Работа выполняется при финансовой поддержке ОХНМ РАН, ФЦП-НОЦ (ГК № 02.740.11.0406), Гранта Президента Российской Федерации по поддержке молодых ученых (МК-2023.2009.3).

**НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ ТИТАН- МАГНИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИЭТИЛЕНА**

Микенас Т.Б., Захаров В.А., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Трегубов А.А.

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

Mikenas@catalysis.ru

Ключевым элементом в технологии производства полиолефинов, определяющим технологию и технико-экономические показатели процесса полимеризации, возможность выпуска полимеров различных марок и их качество, являются катализаторы. Высокоактивные нанесенные катализаторы циглеровского типа, в частности титан- магниевые катализаторы (ТМК), содержащие хлорид титана на носителе- высокодисперсном («активированном») хлориде магния, нашли широкое применение в мировом производстве полиолефинов с 80-х годов прошлого века. В настоящее время более 50% всего полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) получают с использованием нанесенных титан-магневых катализаторов. Современные производства СВМПЭ также базируются на использовании ТМК.

С момента создания этих катализаторов и до настоящего времени, с целью оптимизации технологии процессов полимеризации этилена, а также расширения марочного ассортимента и улучшения качества полимеров, постоянно ведутся работы по их исследованию и усовершенствованию.

В начале 80-х годов нами были разработаны высокоактивные ТМК на основе носителя хлорида магния, получаемого взаимодействием металлического магния с избытком хлорбутила в среде углеводородного растворителя. Позднее на основе этого же носителя нами были разработаны оригинальные ванадий-магниевые катализаторы (ВМК), содержащие в качестве активного компонента вместо хлорида титана соединения ванадия и позволяющие получать полиэтилен с широким молекулярно-массовым распределением. Для обоих типов катализаторов была отработана технология их приготовления и с их использованием разработана технология суспензионной полимеризации этилена для получения широкого марочного ассортимента ПЭВП (совместно с комбинатом Буна (ГДР) и ОНПО «Пластполимер»).

УД₂₀-II-4

На основе этих данных был разработан проект промышленной установки получения ПЭВП суспензионным методом мощностью 75 тыс. т/год (1989 г) и было начато строительство этой установки на Томском нефтехимическом комбинате. Однако последующие экономические и политические события в СССР и затем в России не позволили завершить этот проект.

В последующие годы мы продолжили исследования в этой области по изучению процессов формирования активного компонента этих катализаторов, по установлению связей между составом активного компонента катализатора и молекулярной структурой ПЭ и сополимеров этилена с α -олефинами, а также по поиску новых более эффективных методов формирования магний-содержащих носителей, позволяющих регулировать морфологию катализаторов и полимеров.

Целью этих исследований и поисковых работ являлось:

- оптимизация состава катализаторов для более точного и более широкого регулирования молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров;
- поиск новых методов приготовления нанесенных катализаторов с целью контроля морфологии частиц катализатора и соответственно частиц полимера;
- увеличение активности.

В настоящей работе приводятся результаты, полученные нами за последние годы, касающиеся исследования и оптимизации нанесенных катализаторов циглеровского типа для суспензионной полимеризации этилена:

- данные о формировании активного компонента нанесенных титан-магниевых катализаторов при взаимодействии хлоридов титана с хлоридом магния;
- данные о влиянии состава активного компонента, способов его формирования и модифицирующих добавок на активность и молекулярную структуру полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами;
- результаты разработки новых модификаций нанесенных ТМК на основе новых методов синтеза магнийсодержащих носителей с использованием оригинальных растворимых магнийорганических соединений;
- результаты, иллюстрирующие возможности разработанных нами ТМК в процессах получения ПЭВП различных марок суспензионным методом.

**ИЗУЧЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ
ЦИГЛЕРА-НАТТА НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ
РАСПРЕДЕЛЕНИИ И КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Микенас Т.Б., Ванина М.П., Николаева М.И.,
Захаров В.А.

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

Современные высокоактивные катализаторы полимеризации олефинов Циглера-Натта представляют собой гетерогенные системы, где в качестве активного компонента используются хлориды переходных металлов (титана, ванадия), нанесенные на высокодисперсный хлорид магния (ТМК, ВМК). Известно, что ПЭ, полученный на ТМК, характеризуется достаточно узким и средним ММР ($M_w/M_n=3-8$), в то время как на ВМК образуется полимер с широким бимодальным ММР ($M_w/M_n=12-25$). Предполагается, что причиной уширенного ММР ($M_w/M_n > 2$) и композиционной неоднородности сополимеров является неоднородность активных центров (АЦ) этих катализаторов (полицентровые катализаторы).

В данной работе неоднородность АЦ высокоактивных нанесенных катализаторов циглеровского типа (ТМК, ВМК) изучена на основе данных о молекулярно-массовых характеристиках и композиционной неоднородности получаемых сополимеров этилена с гексеном-1. При этом использованы 2 подхода:

1) Анализ экспериментальных кривых ММР методом разложения на компоненты Флори. 2) Анализ композиционной однородности сополимеров методом фракционирования с последующим анализом полученных фракций с узким ММР методами ГПХ, ИК и ЯМР-спектроскопии.

Найдено, что 3-4 группы АЦ принимают участие при полимеризации этилена на ТМК и 5-6 в случае ВМК. Показано, что АЦ ТМК и ВМК по разному проявляют себя в реакциях роста и переноса цепи (с водородом, гексеном-1): АЦ ТМК более однородны в реакциях роста и переноса цепи, но существенно различаются по своей сополимеризующей способности; АЦ ВМК, напротив неоднородны в реакциях переноса цепи, что является причиной более широкого ММР полимеров, полученных на ВМК, но в то же время ВМК позволяют получать более однородное распределение звеньев сомономер в зависимости от ММ.

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА С ВЫСШИМИ α -ОЛЕФИНАМИ
В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ
ИЗОСПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
СИСТЕМ**

Недорезова П.М.¹, Чапурина А.В.¹, Клямкина А.Н.¹, Аладышев А.М.¹,
Цветкова В.И.¹, Шклярчук Б.Ф.²

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

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

polned@chph.ras.ru

С использованием высокоэффективной изоспецифической гомогенной каталитической системы $rac\text{-Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, активированной метилалюмоксаном (MAO), в среде жидкого пропилена исследована сополимеризация пропилена с высшими линейными и разветвленными α -олефинами бутеном-1, пентеном-1, гексеном-1, 4-метил-пентеном-1 и октеном-1. Для выяснения роли лиганда и носителя исследована также сополимеризация пропилена с октеном-1 на гомогенной системе $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, а также на гетерогенизированной, полученной нанесением на силикагель, обработанный MAO, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Si}(2\text{-Et-4-PhInd})\text{ZrCl}_2$ ($rac\text{:}mезо=2\text{:}1$). В качестве сокатализатора использовали (*iso*-C₄H₉)₃Al.

Изучено влияние типа каталитической системы на основные закономерности влияния сомономеров на скорость реакции сополимеризации, микроструктуру, молекулярно-массовые характеристики, теплофизические и механические свойства синтезированных сополимеров.

Определены значения констант сополимеризации пропилена с исследованными α -олефинами. Установлено, что практически во всех случаях на системах, содержащих заместители в инденильных лигандах $r_1 \approx r_2 \approx 1$. Исследовано влияние концентрации пропилена при проведении процесса сополимеризации с октеном-1 в среде пропан – пропилен при использовании $rac\text{-Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Показано, что и в этих опытах состав сополимера практически соответствует составу мономерной смеси. Сделан вывод об участии пропилена в формировании активных центров полимеризации.

Модифицирование ПП даже небольшими добавками высших олефинов влияет на молекулярно-массовые характеристики сополимеров, температуру плавления, степень кристалличности и позволяет варьировать жесткость и эластичность полимеров.

**ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ**

Семиколенова Н.В., Мацько М.А., Ечевская Л.Г., Захаров В.А.

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

Недавно было показано [1-3], что полифенолятные комплексы пентавалентного ванадия в присутствии активатора MeAlCl_2 и реактиватора этилтрихлороацетата (ЕТА) обладают высокой активностью в полимеризации этилена и со-полимеризации этилена с пропиленом, однако имеющиеся в литературе данные о свойствах таких систем ограничены.

В работе представлены результаты систематического исследования каталитических свойств гомогенных катализаторов полимеризации этилена на основе ряда моно- и биядерных полифенолятных комплексов ванадия (V) (ПФК) и активатора ($\text{RAlCl}_2 + \text{ETA}$, где $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$). Получены данные о влиянии состава комплекса ванадия и условий полимеризации на активность систем «ПФК+ $\text{RAlCl}_2 + \text{ETA}$ » и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера. Изучен ряд кинетических особенностей этих систем.

Взаимодействием моно- и биядерных ПФК с рядом носителей (SiO_2 , SiO_2 , модифицированный алюминием и MgCl_2) получены соответствующие нанесенные катализаторы, проведена оценка их свойств в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексен-1. Изучено влияние состава ПФК и природы носителя на каталитические свойства нанесенных катализаторов. Найдено, что биядерные ПФК, закрепленные MgCl_2 , обладают высокой (до 3500 кг ПЭ/ моль V атм час) и стабильной активностью в полимеризации этилена в присутствии сокатализатора $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ и приводят к образованию высокомолекулярного ПЭ (до 10×10^6 г/моль). Полученные данные о каталитических свойствах нанесенных ПФК сопоставлены с результатами исследования соответствующих гомогенных катализаторов.

Литература:

- [1.] C. Redshaw, L. Warford, S.H. Dale, M.R.J. Elsegood *Chem. Commun.* **2004**, 1954.
- [2.] C. Redshaw, M.A. Rowan, D.M. Homden, S.H. Dale, M.R.J. Elsegood, Sh. Matsui, S. Matsuura, *Chem. Commun.* **2006**, 3329
- [3.] C. Redshaw, M.A. Rowan, L. Warford, D.M. Homden, A. Arbaoui, M.R.J. Elsegood, S.H. Dale, T. Yamamoto, C.P. Casas, Sh. Matsui, S. Matsuura, *Chem.Eur.J.* **2007**, 13, 1090

**СИНТЕЗ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИБУТЕНА-1
НА Ti-Mg – КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ОКСИДАМИ ФОСФИНОВ**

Кудинова О.И.¹, Крашенинников В.Г.¹, Гринев В.Г.¹, Дубникова И.Л.¹,
Ладыгина Т.А.¹, Петров Э.С.², Новокшенова Л.А.¹

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

²*ФГУП Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва*

lnov@chph.ras.ru

В данной работе впервые исследована возможность применения в качестве внешних доноров ТМК для синтеза изотактического полибутена-1 полидентатных оксидов фосфинов вида $R_nP(O)(CH_2OR')_{3-n}$ (R - алкил; R' –метил, ацил; n = 1, 2), электронодонорные (координирующие) центры которых представлены фосфорильной группой (P=O) и атомами кислорода в заместителях при атоме фосфора.

Были синтезированы оксиды фосфинов $Me_2P(O)CH_2OMe$ (I), $MeP(O)(CH_2OMe)_2$ (II), $Bu_2P(O)CH_2OMe$ (III), $BuP(O)(CH_2OMe)_2$ (IV), $(MeOCH_2)_3P(O)$ (V), *iso*- $AmP(O)(CH_2OMe)_2$ (VI), $Me_2P(O)CH_2OAc$ (VII), $Bu_2P(O)CH_2CH_2OMe$ (VIII), $[Bu_2P(O)CH_2]_2O$ (IX), а также использован коммерческий продукт - окись трибутилфосфина (X). Свойства синтезированных соединений как внешних доноров были сопоставлены со свойствами циклогексилметилдиметоксисилана $C_6H_{11}Si(CH_3)(OCH_3)_2$, который является одним из эффективных D_e, применяемых при синтезе изотактических полиолефинов.

Выполненные исследования показали, что природа заместителей в ED общего вида $R_nP(O)(CH_2OR')_{3-n}$ влияет на свойства катализатора. Увеличение количества метоксиметильных групп (-CH₂OMe) в молекуле донора от 1 до 3 с одновременным соответствующим уменьшением количества алкильных заместителей (R = Me, *n*-Bu) приводит к образованию более изоспецифического катализатора. Если молекула оксида фосфина вообще не содержит метоксиметильных групп, изоспецифичность катализатора резко падает (до 61% при Al/ED =10), как показывают данные, полученные для $Bu_3P(O)$.

Объем алкильного заместителя в молекуле $R_nP(O)(CH_2OR')_{3-n}$ в ряду $R = Me, n-Bu, iso-Am$ оказывает незначительное влияние на стереоспецифичность формирующегося катализатора.

Активность катализатора в полимеризации бутена-1 так же, как и стереоспецифичность, зависит от природы заместителей в оксиде фосфина и мольного соотношения $AlEt_3/ED$ при прочих аналогичных условиях полимеризации. Наиболее высокая активность ТМК достигается для оксидов фосфинов, содержащих одну *iso-Am*- или *Me*-группу и две $MeOCH_2$ -группы. Максимальная активность этих катализаторов в отсутствие водорода при 50°C составляет 8-9 кг ПБ-1/г $Ti \cdot час \cdot C_m$. Подобную же активность 8-10 кг ПБ-1/г $Ti \cdot час \cdot C_m$ проявляет тот же ТМК с донором сравнения $C_6H_{11}Si(CH_3)(OCH_3)_2$ при $AlEt_3/ED = 15-16$.

Природа R' в $(-CH_2OR')$ заместителе в оксиде фосфина также оказывает влияние на каталитические свойства ТМК. Замена метила в этой группировке на ацил $(-CH_2OAc)$ приводит при близких соотношениях Al/ED к увеличению индекса изотактичности в сочетании с высокой активностью. Так, в случае $ED = Me_2P(O)(CH_2OAc)$ величина *I.I.* полибутена-1 составляет 91,5% вместо 88% для $Me_2P(O)CH_2OMe$ при активности 8,6 кг ПБ-1/г $Ti \cdot час \cdot C_m$.

Введение водорода увеличивает активность катализатора, снижает молекулярную массу и позволяет кардинально улучшить морфологию получаемого полибутена-1 после его высаживания из реакционной зоны.

Таким образом, исследованные полидентатные оксиды фосфинов $RP(O)(CH_2OCH_3)_2$ ($R=Me, nBu, iso-Am$), а также $Me_2P(O)CH_2OAc$ проявляют в полимеризации бутена-1 сочетание стереоспецифичности и активности на уровне получаемых на ТМК с $ED = C_6H_{11}Si(CH_3)(OCH_3)_2$.

Синтезированный полимер обладает полиморфизмом, характерным для кристаллической структуры изотактического ПБ-1. Относительное содержание гексагональной (I) и орторомбической (II) структур зависит от молекулярной массы полимера, однако форма (II) преобладает. Следует отметить, что фракция, растворимая в кипящем диэтиловом эфире, также обладает кристаллическостью и полиморфизмом.

Исследованы механические и динамические механические свойства синтезированного полибутена-1.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 09-03-00728-а

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕН/ГЕКСЕН-1 НА НОВЫХ Ti-СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Калбалиева Э.С., Алиева Р.В., Азизов А.Г., Исмаилов Э.Г., Караева Э.М.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
e_inara@mail.ru*

Улучшение и разработка новых каталитических систем для (со)полимеризации α -олефинов очень актуально. В последней декаде наряду с металлоценовыми катализаторами для (со)полимеризации α -олефинов широкое применение находят неметаллоценовые [1]. В связи с этим нами разработан простой способ получения эффективных Ti-содержащих неметаллоценовых катализаторов с привитыми ионно-жидкостными лигандами для (со)полимеризации α -олефинов [2].

В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты сополимеризации этилена с гексен-1 в присутствии новых эффективных Ti-фенолятных неметаллоценовых каталитических систем.

Синтез новых неметаллоценовых Ti-фенолятных прекурсоров (ТФП) осуществлялся взаимодействием $TiCl_4$ и различных стерически затрудненных замещенных фенолов при мольном соотношении исходных компонентов 1 ÷ 1-2, соответственно. Выделившийся в результате реакции HCl оставался в составе продуктов, образуя Ti-содержащие комплексы с привитыми аммонийными лигандами [2], которые после удаления растворителя представляли собой порошки оранжевого цвета.

Предполагается, что наличие привитой аммонийной соли в составе фенолятного лиганда прекурсора облегчает образование металл-катионных активных центров полимеризации.

Аммонийные соли «ионно-жидкостного» типа с противоионом типа $[MAOCl]^-$, получающиеся при взаимодействии аммонийных солей с алюминийорганическими компонентами каталитической системы, являются лучшими активаторами, чем соответствующие хлоридные соли, из-за слабокоординирующего характера $[MAOCl]^-$ противоиона.

В таблице приведены некоторые результаты сополимеризации этилен/гексен-1 в присутствии нового ТФП.

Сополимеризация этилена с гексеном-1 в присутствии нового ТФП и некоторые параметры полученных сополимеров

Образец	Кат. система	Ti:Al, моль	Активность, кг. прод./ моль кат.× ч	T _{пл.} , °С	ΔH, Дж/г	χ, %
1	ТФП + EtAlCl ₂	1:300	685	127,2	92,6	31,6
2	ТФП+EtAlCl ₂ +MAO	1:600	1400	124,5	101,7	34,7

Условия: концентрация катализатора – 10^{-4} моль/литр, P_{этилена} - 6 атм;
температура - 22°C; время – 40-50 мин.; растворитель – толуол.

Синтезированные легкодоступные катализаторы для (со)полимеризации α-олефинов представляют научный и практический интерес, так как в их присутствии возможно получать (со)полимеры с различными молекулярными характеристиками и достаточно широким диапазоном теплофизических показателей. Это открывает большие возможности для получения различных полимеров, которые могут быть успешно применены для приготовления различных композиционных материалов на их основе, в том числе металл-полимерных нанокомпозитов с регулируемыми теплофизическими свойствами [3, 4].

Литература:

- [1.] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38(1999) 428.
 [2.] Азизов А.Г, Алиева Р.В., Калбалиева Э.С. и др. *Патент Азербайджана* I 20080048 2008 г.
 [3.] Mio M.J., Moor J.S. “Supramolecular aufbau: folded polymers as building blocks for adaptive organic materials”/ *MRS Bull.* 2000. V.25. P.36-41.
 [4.] Kalbaliyeva E.S., Aliyeva R.V., Azizov A.H. “Cu-containing polymer nanocomposites on the basis of some (co)polymers obtained using novel non-metallocene type Ti-containing catalysts”, *NATO Science for Peace and Security Programme Series A: Chemistry and Biology “New Smart Materials via Metal Mediated Macromolecular Engineering”*, Springer, 2009, P.409-416.

**ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ОДНОВАЛЕНТНОГО
НИКЕЛЯ**

Вильмс А.И.^{1,2}, Белов Г.П.², Сараев В.В.¹

¹*Иркутский государственный университет, Иркутск*

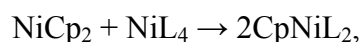
²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

alexvilms@bk.ru

Согласно литературным данным, никелоцен NiCp₂ в сочетании с металлоорганическими соединениями непереходных металлов MR является эффективным катализатором олигомеризации алкенов [1] и алкинов [2]. В процессе формирования катализатора происходит обмен Cp-группы на алкильную группу и последующий распад никельорганического интермедиата, сопровождающийся восстановлением переходного металла. К сожалению, ничего не упоминается о валентном состоянии атома переходного металла. Наряду с этим существуют данные, указывающие на то, что неотъемлемой частью многих никелькомплексных катализаторов, проявляющих высокую активность в превращениях ненасыщенных углеводородов, являются комплексы Ni(I), стабилизированные разнообразными лигандами [3-5], и роль этих комплексов в катализе до сих пор четко не обозначена. В этой связи большой интерес представляют циклопентадиенильные комплексы Ni(I), стабилизированные P-,N-,C-донорными лигандами, в качестве потенциально активных частиц в процессах олигомеризации ненасыщенных углеводородов.

В работе [6] было исследовано методом ЭПР взаимодействие ряда катионных и электронейтральных комплексов Ni(II) с комплексами Ni(0). В результате проведенных исследований было установлено, что в растворе при взаимодействии между комплексами Ni(II) и комплексами Ni(0) происходит образование практически количественно комплексов Ni(I).

В данной работе, используя реакцию взаимодействия между соответствующими комплексами Ni(II) и Ni(0), были получены в растворе и идентифицированы методом ЭПР комплексы Ni(I) следующего состава: CpNiL₂ по схеме:



где L = PPh₃, P(OEt)₃, bipy/2, COD/2.

Выделенные из раствора индивидуальные комплексы Ni(I), были охарактеризованы физическими методами и протестированы на каталитическую активность в реакциях олиго- и полимеризации олефинов. Показано, что электронейтральный комплекс $\text{CrNi}(\text{PPh}_3)_2$ проявляет высокую активность и селективность в циклотримеризации и линейной полимеризации фенилацетилена без участия восстановителей. Селективное образование несимметричного 1,2,4-трифенилбензола объяснено в рамках металлоциклического механизма с участием переходного металла в двух степенях окисления: Ni(I) и Ni(III). Электронейтральный комплекс $\text{CrNi}(\text{bipy})$ в сочетании с AlEtCl_2 проявляет высокую активность в олигомеризации этилена с преимущественным образованием гексенов.

В докладе будут представлены кинетические данные зависимости каталитической активности от условий проведения каталитических превращений ненасыщенных углеводородов. Также будут обсуждены возможные механизмы формирования и функционирования каталитически активных центров.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-90735-моб_ст).

Литература:

- [1.] Raspolli Galletti A.M. // *J. Mol. Catal. A.* 1996. V. 111. P. 273.
- [2.] Pasynkiewicz S. // *Appl. Organomet. Chem.* 2004. V. 18. N 11. P. 583.
- [3.] Saraev V.V. et al. // *J. Mol. Catal. A.* 2010. V. 315 P. 231.
- [4.] Флид В.Р. и др. // *Теорет. эксперим. Химия.* – 1990. – Т. 26, N4. - С.490.
- [5.] Saraev V.V., Shmidt F.K. // *J. Mol. Catal. A.* - 2000. - V. 158. N 1. - P. 149.
- [6.] Сараев В.В. и др. // *Координационная химия.* – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 446.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА
ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ
БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ**

Барабанов А.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А., Семиколенова Н.В.,
Ечевская Л.Г., Мацько М.А.

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

С помощью метода ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода и гель-хроматографического исследования свойств полимеров получены детальные кинетические данные о полимеризации этилена на высокоактивных гомогенных и нанесенных катализаторах на основе бис(имино)пиридиновых комплексов переходных металлов (Fe, Co, V, Cr) на уровне определения числа активных центров (C_p), констант скорости роста (k_p) и молекулярно-массового распределения (ММР) получаемого полимера. В качестве активаторов использовались метилалюмоксан (MAO) и триизобутилалюминий ($Al(i-C_4H_9)_3$).

Найдено, что в гомогенных системах значительная доля металла (до 70%) образует активные центры полимеризации этилена. Реакционная способность этих центров и свойства получаемого полимера сильно зависят от состава комплекса (металл, заместители в арильных кольцах лиганда). Все исследованные гомогенные катализаторы характеризуются нестационарным кинетическим профилем. При этом, в случае полицентровых катализаторов (комплекс Fe) резкое снижение скорости полимеризации происходит как за счет уменьшения значения C_p , так и за счет снижения средней величины k_p , характеризующей набор активных центров этих катализаторов. Снижение скорости полимеризации на катализаторах, содержащих один тип активных центров (комплекс Co) происходит за счет дезактивации части активных центров в процессе полимеризации.

Найдены величины C_p и k_p при полимеризации этилена на нанесенных на различные носители (SiO_2 , Al_2O_3 , $MgCl_2$) бис(имино)пиридиновых комплексах Fe и Co, которые являются высокоактивными и стабильными в полимеризации этилена при 70°C. Показано, что нанесенные катализаторы являются полицентровыми и содержат

существенно меньшее число активных центров (3-5% от содержания комплекса в катализаторе), чем гомогенные. Исследовано влияние условий полимеризации (времени, температуры, водорода) на число и реакционную способность активных центров нанесенных катализаторов. Полученные для комплекса Fe значения C_p и k_p , а также данные о ММР получаемого полиэтилена свидетельствуют о том, что состав носителя влияет на строение активных центров и их распределение по реакционной способности. Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 07-03-00311.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ α -ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО

Седов И.В., Чуркина В.Я., Матковский П.Е.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.

Металлоценовые каталитические системы полимеризации алкенов, открытые в 1974 году В. Камински, могут быть использованы, как следует из анализа литературных данных последних лет, в качестве эффективных катализаторов статистической олигомеризации терминальных алкенов [1, 2]. Получаемые в этом процессе высшие алкены являются крупнотоннажными промышленными продуктами и находят широкое применение, в том числе, как полупродукты различных процессов основного и тонкого органического синтеза или основы для смазочных материалов [2].

С другой стороны, изучение олигомеризации высших алкенов под действием металлоценовых каталитических систем может стать важным источником информации для построения детализированной схемы механизма металлоценовой полимеризации. Во-первых, за счет высоких температур кипения субстратов (по сравнению с этиленом и пропиленом), реакции каталитической олигомеризации гексена-1, октена-1 и децена-1 представляют собой жидкофазные гомогенные процессы, что значительно упрощает методики их исследования и интерпретацию экспериментальных результатов. Во-вторых, изучение влияния электронных эффектов в молекуле алкена на его реакционную способность является важным для установления природы активных центров каталитических систем полимеризации.

Нами были исследованы процессы олигомеризации гексена-1, октена-1 и децена-1 под действием растворимой металлоценовой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ – МАО, проявляющей сверхвысокую активность в процессах гомо- и сополимеризации этилена [3]. Показано, что процесс олигомеризации легко протекает в мягких условиях (при атмосферном давлении и температуре 60°C в растворе толуола) за время от 1 (в случае гексена-1) до нескольких часов. Методом ГЖХ-МС изучено молекулярно-массовое распределение низкокипящих продуктов реакции. Показано, что в случае гексена-1 оно является статистическим и близко к распределению Шульца-Флори (рис. 1).

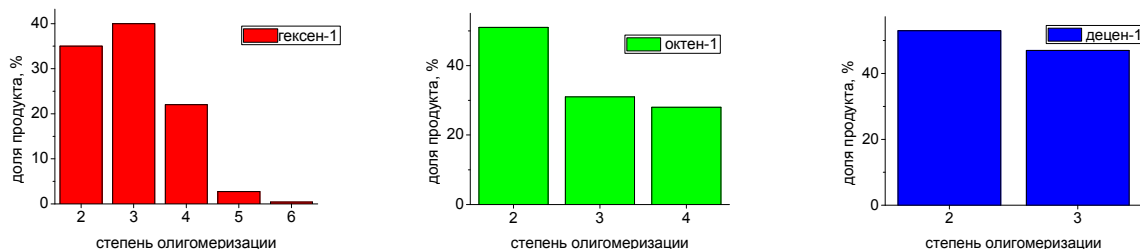


Рис. 1 Состав смеси полученных олигомеров гексена-1, октена-1 и децена-1

При изучении каталитических систем методом ЭПР показано, что добавление к системе $(C_5H_5)_4Zr$ – MAO десятикратного по отношению к концентрации циркония мольного избытка гексена-1 либо октена-1 приводит к резкому (на порядок) увеличению в системе концентрации парамагнитных частиц, наблюдаемых методом ЭПР в отсутствие алкена [4], при остающемся неизменным g -факторе ($g = 1,9972$). Этот факт указывает на более глубокое протекание процессов восстановления $(C_5H_5)_4Zr$ полиметилалюмоксаном в присутствии алкенов.

Литература:

- [1.] С. Janiak, F. Blank // *Macromol. Symp.* 2006, No. 236, P. 14
- [2.] Bagheri et al. / US Patent 6.680.417
- [3.] П.Е. Матковский, В.Д. Махаев, С.М. Алдошин, Л.Н. Руссиян, Г.П. Старцева, Ю.И. Злобинский, И.В. Седов // *Высокомолекуляр. соединения - Сер. Б* 2007, **4**, С. 723.
- [4.] И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян “Изучение металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов методом ЭПР” // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии 15-19 июня 2009 г., Санкт-Петербург, Тезисы докладов, С. 564

УД₁₀-П-7

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА МОРДЕНИТЕ
ДИТИОФОСФАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Co(II) И Ni(II)**

Джанибеков Н.Ф., Рафиева С.Р., Аббасов Я.А., Мартынова Г.С., Зарбалиев Р.Р.,
Ахвердиев Р.Б., Исмаилов Э.Г.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
spinel@azeurotel.com*

В ряде случаев катализ комплексами металлов, синтезированными или нанесенными на твердые носители (полимер или неорганический материал), аналогичен механизму действия ферментов, содержащих атом металла в качестве кофактора. В обоих случаях катализ основан на взаимодействии субстрата с реагентом в координационной сфере комплекса металла. Катализ комплексами металлов в гомогенных средах также рассматривается с этих позиций. В гомогенных каталитических системах каталитически активные комплексы металлов присутствуют в растворе вместе с реагентами и продуктами, а в гетерогенных системах - осуществляют катализ на поверхности. Гетерогенизированные путем нанесения на твердые носители или синтеза катализаторы обладают, подобно гомогенным аналогам, высокой селективностью, отличаются однородностью активных центров и легкостью их модифицирования, и вместе с этим термостабильностью, длительным сроком службы и регенерируемостью. Развитие катализа металлокомплексами в этом направлении, в том числе с использованием принципа ферментов, позволяет создавать новые практически важные каталитические процессы, протекающие с высокой селективностью по основному продукту и высоким выходом.

В представленном докладе приведены результаты синтеза на мордените дитиофосфатных комплексов Co(II) и Ni(II), исследования их методами оптической спектроскопии, термического анализа, приводятся результаты сравнительного исследования каталитических свойств в реакции полимеризации этих комплексов в гомогенной и гетерогенной средах, сравниваются промежуточные магнитные продукты реакции компонентов каталитической системы с применением электронного магнитного резонанса.

Синтез дитиофосфатных комплексов на мордените был осуществлен в две стадии. Сначала получали образцы дитиофосфат-морденит, затем проводили реакцию синтезированного на мордените дитиофосфата с солями Co(II) и Ni(II). Синтезированные комплексы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения, термического анализа. Образование на мордените дитиофосфатных комплексов было подтверждено сравнительным анализом ИК-спектров и электронных спектров диффузного отражения свободных и связанных с морденитом комплексов Co(II) и Ni(II). Методом ДТА-ТГА исследовались изопропил-ДТФ-Ni(II), ДТФ-Ni(II), ДТФ-Co(II); морденит исходный, а также дитиофосфаты металлов Co(II), Ni(II) на мордените. Полученные экспериментальные данные: температуры максимумов эндотермических эффектов дегидратации и соответствующие им потери массы (Δm , % вес.); температуры максимумов экзотермических эффектов и соответствующие им потери массы; температуры, соответствующие максимальному изменению скорости потери массы (Σm) в конце опыта и количество остатка, в % вес. при $T=500^\circ\text{C}$.

Сопоставление скорости изменения массы (dm/dt , усл.ед.) при дегидратации образцов ДТФ-Me исходных и морденит-ДТФ-Me показало, что в образцах морденит-ДТФ-Me dm/dt больше, чем в ДТФ-Me. Так, для Ni-образцов скорость изменения массы больше в 8.5 раза, для Co-образцов - в 5.1 раза. Для оценки изменения скорости дегидратации в зависимости от наличия того или иного дитиофосфата металла был также проведен расчет кинетических параметров дегидратации для исследованных дитиофосфатов, нанесенных на морденит. Были рассчитаны энергия активации (E_a) и порядок реакции (n) дегидратации, а также предложено уравнение удовлетворительно описывающее данную реакцию: $da/dt=k(1-a)^{2.5}$. Так, для морденита $E_a=7.0$ ккал/моль, для морденитной кислоты $E_a=6.02$ ккал/моль, для М-ДТФ-Ni $E_a=7.2$ ккал/моль, для М-ДТФ-Co $E_a=6.8$ ккал/моль.

Синтезированные морденит-дитиофосфатные комплексы Co(II) и Ni(II) исследованы в качестве каталитически активного компонента каталитической системы в реакции полимеризации бутадиена. В качестве второго компонента каталитической системы был использован диэтилалюминийхлорид, из расчета соотношений Me:Al=1:1000. Для сравнения в таблице приведены также полученные ранее результаты гетерогенизированных систем на цеолитах HY и HLaY, а также гомогенные системы на основе О,О-дифенилдитиофосфата Ni(II) и О,О-диметилфенилдитиофосфата Co(II). Полимеризация осуществлялась в толуоле. Как

УД₁₀-II-7

видно из результатов таблицы, при использовании гетерогенизированных каталитических систем также получается полибутадиен с высоким содержанием 1,4-цис структур. Наибольший интерес представляет то, что на гетерогенизированных Ni-содержащих катализаторах удается получить высокомолекулярный полибутадиен с высоким содержанием 1,4-цис звеньев, а на гомогенных системах получается низкомолекулярный полибутадиен с несколько меньшим содержанием 1,4-цис звеньев.

Таблица. Результаты исследования каталитических систем в реакции полимеризации бутадиена

Катализатор	Концентрация, $\times 10^{-4}$ моль/л	Продолжительность реакции, мин.	Степень превращения, %	Микро-структура, %		
				1,4-цис	1,4-цис	1,2-цис
NiHY	1.9	90	91,0	92	5	3
NiHLaY	4.9	90	88,0	88	8	4
CoHLaY	4.9	90	93,0	95	4	1
DtfNi(II)/M	2.5	90	86,0	89	7	4
DtfCo(II)/M	5.0	60	91,0	93	5	2
DtfNi(II)	4.0	10	94,0	80	17	3
KtfCo(II)	4.0	30	92,0	93	5	2

Методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) были идентифицированы парамагнитные продукты реакций компонентов каталитических систем. Для каталитических систем на основе дитиофосфатов Ni(II) были идентифицированы стабильные при комнатной температуре комплексы одновалентного никеля и сигналы, принадлежащие суперпара- и ферромагнитным кластерам, частицам никеля. Со временем наблюдалось заметное уменьшение концентрации комплексов никеля(I) и увеличение концентрации частиц никеля. Кроме того, обнаружено, что при введении бутадиена в систему происходит усиление сигналов одновалентного никеля и уменьшение сигналов, принадлежащих магнитным частицам никеля. Для каталитической системы, сочетающей комплексы кобальта, диэтилалюминийхлорид и бутадиен обнаружены сигналы ЭМР, принадлежащие парамагнитным комплексам низкоспинового кобальта(II), комплексам кобальта(0) и ферромагнитным частицам кобальта. В случае Co-содержащих систем также обнаружено влияние введения в систему и удаление из системы бутадиена на магнитно-резонансные характеристики исследуемых каталитических систем. Обсуждается механизм формирования каталитически активных в реакции полимеризации центров на синтезированных системах, механизм встраивания молекул бутадиена в координационную сферу комплексов металлов, строение этих комплексов и трансформация в ходе реакции полимеризации.

УД₁₀-П-8

работе на никелевых катализаторах, спектры ЯМР ¹H, ¹³C аналогичны спектрам, представленным в работе [6], и отвечают аддитивным полинорборненам.

В основе палладиевых катализаторов лежит уникальный разработанный нами метод получения катионных комплексов палладия состава [(acac)PdL₁L₂]A, позволяющий регулировать как лигандное окружение металла, так и природу аниона [7]. Главными преимуществами данного метода являются простота и доступность исходных реагентов, возможность получения продуктов в одну стадию с выходами до 95%.

В докладе представлены данные по синтезу ряда новых катионных комплексов палладия и их каталитической активности в реакции аддитивной полимеризации норборнена. На основе оригинального метода синтезирован ряд комплексов палладия состава: [(acac)PdL₁L₂]BF₄, где L_{1,2}=триарил- и алкилфосфины, вторичные амины. Комплексы [(acac)Pd(PPh₃)(PCy₃)]BF₄, [(acac)Pd(PPh₃)(PBu₃)]BF₄, [(acac)Pd(PPh₃)(HNEt₂)]BF₄, [(acac)Pd(PPh₃)(HNBu₂)]BF₄ получены впервые. Синтезированные комплексы охарактеризованы методами ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹¹B, ¹⁹F ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Комплексы [(acac)Pd(PPh₃)₂]BF₄, [(acac)Pd(PPh₃)(HNEt₂)]BF₄, [(acac)Pd(PPh₃)(HNBu₂)]BF₄, [(acac)Pd(PPh₃)(PBu₃)]BF₄, в сочетании с эфиром трифторида бора испытаны в реакции аддитивной полимеризации норборнена. Активность каталитической системы [(acac)Pd(PPh₃)₂]BF₄/25BF₃OEt₂ достигает 2·10⁷ г_{ПНВ}/моль_{Pd}·час. Микроструктура полимера была изучена методом ¹³C ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, гос. контракт № П1488.

Литература:

- [1.] Маковецкий К.Л. // Высокомогл. Соед. Сер. Б. - 2008. - Т. 50, №7. - С. 1322.
- [2.] Janiak C., Blank F. // Coord. Chem. Rev. – 2009. – V.253. – P. 827.
- [3.] Ma R. // J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews. – 2009. – V. 49. – P. 249.
- [4.] Ткач В. С., Суслов Д. С., Мягмарсурэн Г., Губайдулина О.В., Быков М.В. // Журнал общей химии. – 2009. - Т. 79. – С.334.
- [5.] Tkach V.S., Suslov D.S., Myagmarsuren G., Gubaydulina O.V., Bykov M.V., Umanets V.A. // Catal. Comm. - 2009. – V. 10. – P. 1813.
- [6.] Myagmarsuren G., O-Yong Jeong, Son-Ki Ihm. // Appl. Catal. A: Gen.- 2003. –V. 255. – P. 203.
- [7.] Tkach V.S., Suslov D.S., Myagmarsuren G., Ratovskii G.V., Rokhin A.V., Tuzcek F., Shmidt F.K. // J. of Organomet. Chem.. – 2008. – V. 693. – P. 2069.

**ОСОБЕННОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ГОМО- И
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И α -ОЛЕФИНОВ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Ушакова Т.М., Гринев В.Г., Ладыгина Т.А., Крашенинников В.Г., Старчак Е.Е.,
Новокшонова Л.А.

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

tatiana567@mail.ru

Метод создания мультифазных полимерных систем путем введения в полиолефиновую матрицу добавок сополимеров расширяет возможности модификации структуры и улучшения свойств полиолефиновых материалов. В настоящей работе для получения полимерных композиций на основе ПЭВП непосредственно в процессе полимеризации использован оригинальный синтетический прием, заключающийся в проведении многостадийной последовательной гомо- и сополимеризации этилена и высших α -олефинов. Исследованы особенности кинетики двухстадийного процесса гомополимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с гексен-1 или октен-1 на гомогенных и иммобилизованных катализаторах на основе широкого спектра цирконоценовых соединений Cp_2ZrCl_2 , $(5,6\text{-циклопента-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{Me-4Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Проведено сравнение активности катализаторов и изучено влияние пре-полимеризации этилена на состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, образующихся на стадии сополимеризации. Получены реакторные полимерные композиции на основе ПЭВП (с ММ от 200 до 1000 дл/кг) с содержанием сополимеров этилен/гексен-1 (СЭГ) и этилен/октен-1 (СЭО) различного состава от 15 до 90 вес.%. Определена плотность синтезированных продуктов. Исследованы термическое поведение и деформационно-прочностные свойства полимерных композиций в зависимости от содержания модифицирующего сополимера и свойств отдельных компонентов.

Установлено, что дизайн прекатализатора оказывает влияние на активность металлоценовых систем и свойства полимерных продуктов как в одностадийных, так и двухстадийных последовательных процессах гомо- и сополимеризации этилена с высшими α -олефинами. В присутствии исследованных цирконоценовых катализаторов

УД₁₀-II-9

на стадии сополимеризации после предварительной полимеризации этилена наблюдается мономерный эффект, т.е. увеличение удельной скорости поглощения этилена в присутствии α -олефина. Величина МЭ, выраженная отношением начальной удельной скорости вхождения этилена в полимерную цепь на стадии сополимеризации к удельной скорости гомополимеризации этилена к моменту подачи олефина в зону реакции зависит от природы цирконоцевого прекатализатора и свойств образующегося сополимера, а также от количества ПЭ, полученного на первой стадии процесса. Предварительная полимеризация этилена не влияет на относительную реакционную способность сомономеров и на молекулярно-массовые характеристики сополимерных продуктов. Это означает, что путем выбора сомономера, каталитической системы и условий отдельных стадий последовательного процесса возможно введение в полиэтиленовую матрицу модифицирующего сополимера с заданными свойствами. Реакторные полимерные композиции ПЭВП/СЭГ и ПЭВП/СЭО характеризуются широким, в ряде случаев бимодальным ММР. В работе установлено взаимное влияние полимерных компонентов, полученных на индивидуальных стадиях последовательной полимеризации, на морфологию и свойства реакторных смесей. Увеличение содержания СЭГ и СЭО в ПЭВП приводит к снижению температуры плавления полиэтиленовой составляющей насцентных реакторных смесей, что указывает на протекание процессов сокристаллизации ПЭВП и сополимеров непосредственно в ходе последовательной полимеризации и получение в синтезе полимерных композиций с хорошим (частично на молекулярном уровне) смешением компонентов. Увеличение количества модифицирующего сополимера в ПЭВП ведет к некоторому снижению прочностных характеристик и повышению индекса текучести материала. При этом величина удлинения при разрыве (ϵ_p) проходит через максимум. Величины ϵ_p реакторных смесей ПЭВП-СЭГ с 30-50 % СЭГ в 1,4 раз выше, чем у немодифицированного ПЭВП.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 08-03-01026а

УД₁₀-II-10

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ
С УЧАСТИЕМ НОРБОРНАДИЕНА**

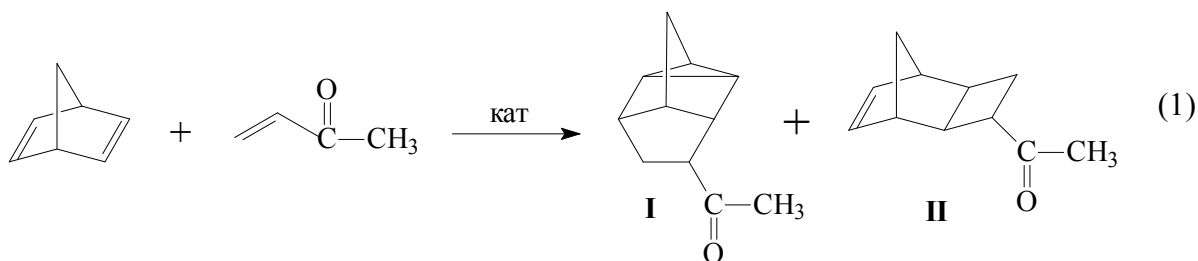
Флид В.Р., Дмитриев Д.В., Эфрос И.Е., Кацман Е.А., Минина Н.Е.

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва

vitaly-flid@yandex.ru

Гомодимеризация норборнадиена (НБД) и его содимеризация с функционально замещенными алкенами является перспективным способом получения новых модифицированных карбоциклических структур, имеющих широкие области применения. Реализация таких реакций в одну технологическую стадию весьма затруднена. Тем не менее, в присутствии гомогенных никелевых катализаторов, удается осуществить содимеризацию НБД с олефинами, двойная связь которых активирована (эфиры акриловой кислоты, акрилонитрил, акролеин, винилацетат). Так, в реакции НБД с метилвинилкетонem (МВК) происходит образование пространственных изомеров 8-ацетил-тетрацикло[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]нонана (**I**) и 3-ацетил-трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена (**II**) (реакция 1):



Количество каталитических систем, позволяющих осуществить такие реакции, ограничено, большая часть из них проявляет активность в условиях гомогенного катализа, приводя к образованию экзо/эндо изомеров **I**.

Реализация [2+2]-циклоприсоединения (продукт **II**) наблюдается для гетерогенного катализатора, представляющего собой хлорид никеля, нанесенный на гидроксид алюминия и восстановленный тяжелыми алканами (C₁₆ – C₂₀) в атмосфере азота при 550°C с последующей модификацией фосфинами. Соединение **II** весьма перспективно для дальнейших превращений с участием напряженной норборненовой двойной связи (линейная и метатезисная полимеризация, аллилирование и др.). Новый катализатор

УД₁₀-II-10

позволяет повысить общую производительность процесса и селективность по производному II.

Ключевым этапом формирования катализаторов подобного типа является высокотемпературное восстановление соли никеля тяжелым углеводородом с генерированием связи Ni-C. Не исключена возможность образования карбеновых или карбидных соединений никеля.

Общий подход к генерированию каталитически активных центров учитывает особенности механизма реакции гомодимеризации НБД. Он заключается в предварительном образовании металлорганических соединений восстановленного никеля с НБД, формировании комплексов определенного состава и строения с последующим их термическим разложением. Такой подход позволяет получать мооядерные комплексы никеля, которые в дальнейшем становятся основой катализаторов с более высокой удельной активностью и селективностью благодаря однородности структуры. В соответствии с ним из индивидуальных металлорганических соединений никеля ($\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и др.) в массе НБД формируются комплексы никеля $\text{Ni}(\text{НБД})_2$ и $\text{Ni}(\text{НБД})_3$, находящиеся в равновесии.

Полученный катализатор испытывали в реакции содимеризации НБД и МВК (каталитическая система 1, КС-1). Кроме того, учитывая, что фосфиновые лиганды оказывают значительное влияние на закономерности процессов с участием НБД, КС-1 дополнительно обрабатывали в вакууме при 25°C различными фосфинами (каталитическая система 2, КС-2). Проведенные испытания показали, селективность реакции по обоим продуктам может быть повышена до 60-80%. Производительность катализатора возрастает в 8-15 раз, а число каталитических циклов превышает 10000, что является необычно высоким для реакций с участием НБД. Подобные эффекты отмечены также при гомодимеризации и аллилировании НБД.

Вероятно, высокая активность и селективность разработанных каталитических систем связана с более равномерным и однородным распределением атомов никеля на поверхности носителя, отсутствием широкого спектра кластеров никеля или других полиядерных образований. Очевидно, такой способ генерирования и нанесения активного компонента в виде предварительно восстановленного металлокомплексного соединения приводит к реализации темплатного эффекта – одного из важнейших направлений повышения селективности химических реакций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00743).

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
ЭТИЛЕНА (ПРОПИЛЕНА) С ЗАМЕЩЕННЫМ НОРБОРНЕНОМ**

Мешкова И.Н.¹, Киселева Е.В.¹, Гринев В.Г.¹, Распопов Л.Н.², Кузнецов С.П.³,
Щеголихин А.Н.⁴, Гаврилов Ю.А.¹, Силкина Е.Н.¹, Новокшонова Л.А.¹

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

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

³*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва*

⁴*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*

meshkova.in@yandex.ru

Создание функционализированных полиолефинов непосредственно в полимеризационном процессе до последнего времени было связано со значительными трудностями. В присутствии традиционных катализаторов Циглера-Натта скорость сополимеризации этилена, пропилена с полярными и циклическими мономерами была невысока вследствие отравления активных центров этими мономерами, а также из-за низкой скорости их вхождения в сополимерную цепь. Наиболее подходящими для синтеза полиолефинов с полярными группами оказались цирконоценовые катализаторы. Введение полярных групп в полиолефиновую цепь осуществляется либо одностадийной сополимеризацией олефина с мономером, содержащим полярные группы, либо сополимеризацией олефина с мономерами, обладающими реакционными группами, которые могут участвовать в постполимеризационных полимераналогичных превращениях, приводящих к функционализации полиолефинов.

Цель настоящей работы – введение в полиолефиновую цепь боковых $C=CH-CH_3$ групп сополимеризацией этилена (пропилена) с 5-этилиден-2-норборненом (ЭН) в присутствии *анса*-цирконоценовых катализаторов для создания новых полимерных материалов, сочетающих высокую температуру стеклования, оптическую прозрачность со способностью к постполимеризационным полимераналогичным превращениям.

В присутствии *анса*-цирконоценовых катализаторов $Me_2Si[Ind]_2ZrCl_2/MAO$, $Et[Ind]_2ZrCl_2/MAO$ и $Et[IndH_4]_2ZrCl_2/MAO$ осуществлена сополимеризация этилена (пропилена) с ЭН. Синтезированы сополимеры этилен/ЭН с 10-65 моль% ЭН и сополимеры пропилен/ЭН с 25 и 60 моль% ЭН. Согласно ИК-спектрам этилен/ЭН

УД₁₀-II-11

сополимеров в процессе сополимеризации с указанными анса-цирконоценовыми катализаторами имеет место региоселективное внедрение эндоциклической двойной связи ЭН, этилиденная связь при этом остается незатронутой. Вхождение ЭН в сополимерную цепь происходит труднее, чем в случае незамещенного норборнена. Величины r_1 выше, а r_2 соответственно ниже известных из литературы констант сополимеризации этилена с незамещенным норборненом. Стерический объем и гибкость мостика в лиганде анса-цирконоценового катализатора не сильно влияют на сополимеризующую способность ЭН.

Получены близкие результаты по содержанию в синтезированных сополимерах ненасыщенных С=С связей и количеству ЭН, найденного расчетным путем из выхода сополимерного продукта и расхода этилена (пропилена) на сополимеризацию. Это означает, что каждое звено циклического сомомера в этилен(пропилен)/ЭН сополимерах содержит боковую этилиденную группу.

Из данных ДСК, рентгенографических исследований, результатам изучения надмолекулярной структуры сополимеров методом рассеяния очень холодных нейтронов, сополимер этилена с 5-этилиден-2-норборненом по мере обогащения циклическим сомономером из аморфно-кристаллического полностью переходит в аморфное состояние. При этом увеличиваются плотность и оптическая прозрачность материала, заметно повышается его температура стеклования.

Наличие в исследованных сополимерах боковых двойных связей, способных участвовать в постполимеризационных полимераналогичных превращениях (в реакциях с озоном; с соединениями, содержащими активную серу и т.д.), существенно дополняет ценный комплекс их оптических и теплофизических свойств. Реакцией озонолиза С=СН-СН₃ групп в структуру этилен(пропилен)/ЭН сополимеров были введены полярные карбоксильные и альдегидные группы. Образование таких групп в озонированных этилен/ЭН сополимерах показано с помощью ИК-спектроскопии.

Литература:

- [1.] И.Н. Мешкова, В.Г. Гринев, Е.В. Киселева, Л.Н. Распопов, С.П. Кузнецов, А.И. Удовенко, А.Н. Щеголихин, Т.А. Ладыгина, Л.А. Новокшонова // Высокомолекулярные соединения. А. 2007, Т.49, №11, с.1905-1914.
- [2.] Irina N. Meshkova, Vitaliy G.Grinev, Elena B. Kiseleva, Lev N. Raspopov, Alexander N. Shchegolikhin, Sergey P.Kuznetsov, Alexander V. Mitrofanov, Sergey V. Shestov, Andrey I. Udoenko, Tatyana A. Ladygina, Ludmila A. Novokshonova Polimery 2008. Т. LIII. № 5. p.345-352.

**НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ИЗУЧЕНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНОЦЕНА С НОСИТЕЛЕМ И ВЛИЯНИЕ СИЛЫ
ЛКЦ НОСИТЕЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

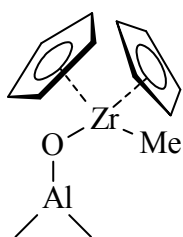
Панченко В.Н., Захаров В.А., Семиколонова Н.В., Паукштис Е.А.

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

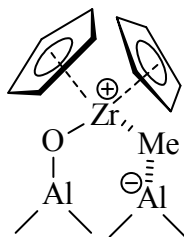
panchenko@catalysis.nsk.su

Металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов являются объектом интенсивных исследований в последние годы. Эти системы проявляют высокую активность в полимеризации и сополимеризации этилена с α -олефинами и позволяют получать полимеры с заданной молекулярной структурой. Однако, не смотря на многочисленные исследования, по-прежнему остаются не ясными многие вопросы. Например, вопрос формирования активных центров полимеризации, их состава, реакционной способности, термической стабильности.

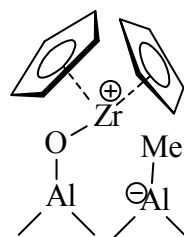
В данной работе методом ИКС изучен процесс взаимодействия цирконоцена L_2ZrX_2 ($L=Cp$, $n-Bu-Cp$; $X=Me$, Cl) с оксидом алюминия, дегидроксилированным при 500 и 700⁰С, и оксидом алюминия, в состав которого введено 1-7% вес. F. Исследованные образцы Al_2O_3 и $Al_2O_3(F)$ отличаются по концентрации и силе льюисовских кислотных центров (Таб.1). Показано, что металлоценовый комплекс взаимодействует как по реакции протолиза с ОН-группами носителя с образованием μ -оксо-подобных соединений циркония $(=Al-O)_x-Zr(Me_{2-x})Cp_2$ (А), так и с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) с образованием катионо-подобных соединений циркония (В-Д). Сила ЛКЦ носителя влияет на характер взаимодействия цирконоцена с носителем.



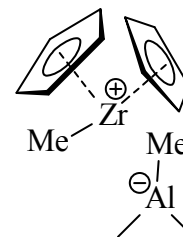
(A)



(B)



(C)



(D)

Изучено влияние силы ЛКЦ и основных центров носителей $\gamma-Al_2O_3$ и $Al_2O_3(F)$ на активность соответствующих катализаторов. Показано, что максимальная активность

УД₁₀-II-12

катализаторов наблюдается при использовании носителей, содержащих ЛКЦ, характеризующихся ν_{CO} 2210-2215 cm^{-1} и слабые основные центры (ν_{CD} 2245-2260 cm^{-1}) (Таб.1).

Таблица 1

Данные о количестве ЛКЦ и силе основных центров в образцах $\gamma-Al_2O_3$ и $Al_2O_3(F)$ и данные о химическом составе и активности катализаторов $\gamma-Al_2O_3/Cp_2ZrMe_2$ и $Al_2O_3(F)/Cp_2ZrMe_2$.

(Все образцы были дегидроксилированы при 500°C)

№	F % вес.	ОН/ cm^2 $\times 10^{-14}$ [1]	ν_{CO} cm^{-1}	Концентрация ЛКЦ ¹⁾ мкмоль/г	Основные центры ν_{CD} cm^{-1}	Cp_2ZrMe_2 мкмоль/г (% вес.)	Выход ПЭ гПЭ/гКат*Ч
1	0	3.0	2180-2200	660	2250 2235 2210	447 (4.07)	3.5
2	1	1.9	2180-2198 2208	380 20	2260 2240 2220	212 (1.93)	6.4
3	3	1.0	2180-2200 2210	180 50	2260 2240 2220	278 (2.53)	46
4	5	0.09	2180-2202 2215	120 50	2265 (физ. адс. DCCl ₃) 2260 2245	278 (2.53)	149
5	7	0.05 ²⁾	2180-2200 2210	100 50	2265 (физ. адс. DCCl ₃)	278 (2.53)	51

¹⁾ Содержание ЛКЦ рассчитано из ИК спектров образцов Al_2O_3 и $Al_2O_3(F)$;

²⁾ содержание ОН-групп в образце $Al_2O_3(6\%F)$; определенное методом ДНА [1].

Литература:

[1]. Gerberich H.R., Lutinski F.E., Keith Hall W.// J.Catal. 1966. V.6. №2. P. 209-219

**СИНТЕЗ ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ
УГЛЕВОДОРОДНОГО, В ТОМ ЧИСЛЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

Пай З.П.

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

zpai@catalysis.ru

Рациональное природопользование включает комплексную переработку природного возобновляемого сырья, к которому относятся отходы лесоперерабатывающей промышленности. Это дает возможность получения промышленно востребованных соединений, таких как эпоксиды, моно- и дикарбоновые кислоты. Область использования таких соединений достаточно широка. Они являются эффективными пластификаторами (модификаторами, стабилизаторами, разбавителями) полимерных масс и эпоксидных смол, а также востребованы как предшественники синтеза медицинских препаратов. Одним из перспективных методов для этих целей является метод межфазного катализа, позволяющий осуществлять прямое окисление пероксидом водорода различных органических субстратов в присутствии катализаторов на основе пероксополиоксокомплексов металлов в сочетании с катализаторами межфазного переноса [1]. Пероксид водорода в виде водного раствора ($\leq 30\%$) является практически идеальным окислителем в случае, когда используется метод межфазного катализа в двухфазных системах. Он способен окислять различные органические субстраты в мягких условиях, в отсутствие органического растворителя, в безгалоидной среде. В результате процессы становятся привлекательными не только с технологической точки зрения, но с экономической и экологической.

В настоящей работе был проведен скрининг субстратов различной природы: циклоолефинов, ненасыщенных жирных кислот, терпеноидов и кумаринов, при осуществлении реакции окисления в присутствии тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфатметилтри-*n*-октиламоний в двухфазной системе.

Было установлено, что эпоксидирование олеиновой (**1**) и рицинолевой кислот (**2**) и их эфиров (**3**, **4**) протекает с 90% селективностью по эпоксиду. Образование моно- и дикарбоновых кислот протекает в более жестких условиях. Окислительное расщепление ненасыщенных жирных кислот при 80°C протекает с образованием

**ПРОБЛЕМЫ РАЗЛИЧЕНИЯ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО
МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИЗА В РЕАКЦИЯХ С-С СОЧЕТАНИЯ**

Шмидт А.Ф.

ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», Иркутск

aschmidt@chem.isu.ru

Одной из наиболее острых научных дискуссий последнего десятилетия в области катализа можно без сомнения назвать обсуждение роли гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в реакциях сочетания арилгалогенидов (а также ароматических ангидридов, галогенангидридов, эфиров) с различными нуклеофилами (алкенами, алкинами, борорганическими и металлорганическими соединениями) в присутствии гомогенных и гетерогенных палладиевых катализаторов, в том числе и каталитических систем на основе наноразмерного палладия.

Сложность различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в этих реакциях обусловлена однозначно доказанным фактом протекания интенсивных процессов растворения гетерогенных форм катализатора, вызванных окислением металлического палладия субстратом, с одной стороны, и термодинамически обусловленной агломерацией его растворимых форм с другой. Кроме того, ряд побочных восстановительных превращений субстрата ответственны за образование каталитически неактивных соединений Pd(+2), которые, однако, восстанавливаются до потенциально каталитически активных соединений Pd(0) под действием нуклеофильного партнера по сочетанию. Все это приводит к возникновению в системе сразу нескольких сложным образом сопряженных, а значит и сложным образом влияющих друг на друга, процессов превращения катализатора, некоторые из которых к тому же по определению обладают нелинейной кинетикой. Последнее относится к формированию и дальнейшей агломерации наноразмерных частиц палладия, образование которых в реакциях сочетания было зафиксировано многими авторами. Как результат, у исследователей, придерживающихся противоположных точек зрения, появляется возможность подвергнуть обоснованному сомнению практически все появившиеся за последние годы гипотезы о природе катализа реакций сочетания. Отсутствие надежных данных о природе каталитически активных соединений приводит к невозможности применения какой-либо рациональной стратегии дизайна катализаторов и осмысленного поиска новых, более эффективных каталитических

УД₂₀-III-2

систем. Основой всех гипотез о типе механизма катализа являлись традиционные подходы, базирующиеся на исследованиях кинетики (зависимости типа активность-количество катализатора и других компонентов), данные электронной микроскопии, спектроскопические исследования, в том числе, методы *in situ* и *operando* спектроскопии, а также результаты тестирования реакций на гомогенность-гетерогенность (фильтрация, центрифугирование реакционной смеси, добавки селективно действующих ядов).

Результаты анализа большого количества публикаций, посвященных определению вкладов гомогенного и гетерогенного катализа, показывают, что к реакциям сочетания практически не применялись кинетические методы, использующие измерение дифференциальной селективности каталитической системы и предлагается метод различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа, основанный на комбинации метода конкурирующих реакций и методов, используемых в теории динамических систем (анализ фазовых траекторий).

Суть метода заключается в исследовании закономерностей влияния параметров процесса (природы и концентрации предшественника катализатора, субстратов, добавок) на вид фазовых траекторий конкурирующих реакций. Несовпадение фазовых траекторий при варьировании природы предшественника катализатора или других параметров является однозначным свидетельством изменения природы каталитически активных соединений, дающих доминирующий вклад в превращение субстратов. С другой стороны, совпадение фазовых траекторий является доказательством неизменности природы катализатора. Важно отметить, что совпадение фазовых траекторий может происходить на фоне значительного изменения абсолютных каталитических активностей, являющихся традиционно измеряемым параметром в кинетических исследованиях, поскольку активность, в отличие от селективности, кроме природы каталитически активных соединений определяется также и их концентрацией. Предлагаемый метод не требует специального оборудования и может быть применен в любой лаборатории, оснащенной стандартным набором относительно недорогого аналитического оборудования.

В докладе обсуждены экспериментальные данные для двух наиболее интенсивно исследуемых в ряду реакций сочетания процессов: сочетание арилгалогенидов с алкенами (реакция Мицороки-Хека) и сочетание арилгалогенидов с арилборными кислотами (реакция Сузуки-Мияуры), полученные с применением предлагаемого метода.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.» (ГК № П1344).

**МЕТАТЕЗИС АЛКАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ АЛЮМИНИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ**

Шилина М.И., Глориозов И.П., Жидомиров Г.М.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва
mish@kinet.chem.msu.ru*

Ранее выявлено новое направление селективных превращений парафинов в мягких условиях [1]. Под действием биметаллических комплексов галогенидов алюминия и переходных металлов наряду с алканами изо-строения с высоким выходом образуются продукты, не типичные для традиционных кислотных катализаторов, – алканы нормального строения с числом атомов углерода, меньшим на единицу в сравнении с исходным. Доля легких продуктов крекинга при этом не превышает 10 % против 70-80% для индивидуального хлорида алюминия.

В данной работе с использованием низкотемпературной ИК-спектроскопии *in situ* и квантово-химических DFT расчетов найдены возможные пути превращений алканов по нетрадиционному направлению. Установлено, что в присутствии галогенидов алюминия и переходных металлов протекание конверсии парафинов по карбокатионному механизму маловероятно. Ключевую роль в активации углеводородов играют координационно ненасыщенные ионы переходного металла, входящие в состав ионных биметаллических комплексов.

С помощью функционала плотности PBE и TZ2p базиса с использованием программного комплекса «Природа-4» проведен расчет активных комплексов, седловых точек и путей реакции на поверхности потенциальной энергии модельного каталитического процесса – превращений пропана биметаллическими комплексами хлоридов алюминия и кобальта (II). Расчет показал, что обнаруженные экспериментально лабильные ионные комплексы, содержащие атомы кобальта и алюминия одновременно в катионной и анионных частях [2], при взаимодействии с алканами могут давать соответствующие алкил- и водород-содержащие биметаллические интермедиаты $R[CoCl(AlCl_3)_k]^+$ (1) и $H^+[CoCl_3(AlCl_3)_m]$ (2). Наиболее прочная координация молекулы пропана осуществляется на катионном кластере

УД₂₀-III-3

CoAlCl_4^+ , где с активационным барьером ($\Delta E^0=22.5$ ккал/моль) может происходить образование промежуточного соединения с разорванной С-С связью. Дальнейшие взаимодействия этого комплекса с биметаллическими ассоциатами **1** и **2** приводят, согласно расчету, к формированию продуктов метатезиса алканов: в данном случае, высвобождение молекулы этана и формирование полиметаллического кластера, содержащего алкильный радикал с удлиненной углеродной цепью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 08-03-00171.

Литература:

- [1.] Шилина М.И., Бахарев Р.В., Смирнов В.В., *Доклады АН*, 2005, **401**, 779
- [2.] Шилина М.И., Р.В.Бахарев, Смирнов В.В. *Известия АН, Сер. химическая*, 2008, 2209

**ПРЕВРАЩЕНИЕ 1,5-ЦИКЛООКТАДИЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ Ni(COD)₂ / BF₃·OEt₂**

Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Бочарова В.В., Петровский С.К.,
Вильмс А.И.

Иркутский государственный университет, Иркутск

saraev@admin.isu.ru

Исследовано превращение *цис-цис*-1,5-циклооктадиена (COD) на каталитической системе Ni(COD)₂ / BF₃·OEt₂ в атмосфере аргона и этилена. Показано, что каталитическая система, сформированная в атмосфере аргона, проявляет высокую эффективность в циклоизомеризации COD, которая по этому показателю превосходит все известные никелькомплексные катализаторы (селективность по бицикло-[3.3.0]-октену-2 достигает 99,5% при 100%-ой конверсии) [1]. Установлено, что в атмосфере этилена существенно возрастает димеризующая активность системы (выход циклодимеров превышает 70%). Показано, что каталитическая система Ni(COD)₂ / BF₃·OEt₂ обладает свойствами «живого катализатора», проявляющимися в возобновлении исходной ее активности после полного исчерпания мономера и повторного введения новой порции COD.

Методами хромато-масс спектрометрии, препаративной хроматографии в сочетании с ЯМР- и ИК-спектроскопией идентифицированы основные и ряд побочных продуктов превращения COD.

Методами ЭПР- и ИК-спектроскопии исследован механизм формирования каталитической системы Ni(COD)₂ / BF₃·OEt₂ в атмосфере аргона и этилена. Показано, что под действием кислоты Льюиса происходит окисление Ni(0) до Ni(I), который стабилизируется в растворе в моноядерной форме молекулами субстрата без участия традиционных элементоорганических лигандов. Обнаружено три типа парамагнитных комплексов никеля: ионные комплексы, координационно связанные с молекулами COD; ионные комплексы, ковалентно связанные с COD; комплексы в виде тесной ионной пары с BF₄⁻. Предложен механизм каталитического превращения *цис-цис*-1,5-циклооктадиена, включающий стадии формирования карбокатионных комплексов Ni(I) и металлоциклоалкановых комплексов Ni(III) [2].

Литература:

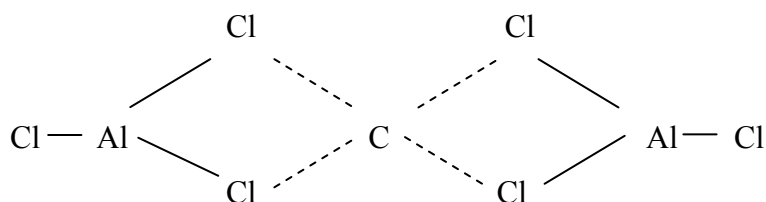
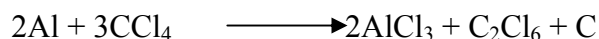
- [1.] Сараев В.В., Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Вильмс А.И. // Russian Patent 2365572 C1 (2009).
[2.] Saraev V.V., Kraikivskii P.B., Matveev D.A., et. al. // J. Mol. Catal. A. 2010, vol. 315, no 2, p. 231-238.

Сеидов Н.М.¹, Ибрагимов Х.Дж.²

¹Отделение химических наук Национальной академии наук Азербайджана, Баку,
Азербайджан

²Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
keb-chemistry@rambler.ru

Разработаны новые катализаторы на базе хлоруглеводородов и металлического алюминия. Показано, что при определенных условиях реакции, взаимодействие металлического алюминия с хлоруглеводородом приводит к восстановлению хлоруглеводорода до углерода. Восстановленный углерод “in situ” реагирует с хлористым алюминием и образует соединение хлористый алюминия с углеродом:



Таким образом, полученное соединение хлористого алюминия с углеродом проявляет высокую активность в реакциях алкилирования ароматических углеводородов олефинами, олигомеризации олефинов и полимеризации непредельных соединений.

Получен ряд катализаторов серии «ВНИИолефин -18, -20, -22» и др. Разработана технология получения этих катализаторов и проведены испытания в производстве этилбензола, бутилкаучука и олигомеризации α -олефинов (Нижнекамск, Сумгаит, Тольятти).

Полученные данные показывают, что активность, расход и чистота конечных продуктов этих катализаторов несколько раз превосходят характеристики известного

хлористого алюминия. Так например, в производстве бутилкаучука расход катализатора по сравнению с хлористым алюминием снизился в 20-25 раз. Миннефтехимпром было организовано производство катализаторов серии «ВНИИолефин» в промышленном масштабе.

Было также показано что, при разложении этих катализаторов, можно получить углерод нано-размеров.

По результатом исследований получены многочисленные авторские свидетельства СССР (35) и зарубежные патенты.

**ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В
ФОРМАЛЬДЕГИД**

Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Талышинский Р.М.

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

tretjakov@ips.ac.ru

В промышленности формальдегид производится в присутствии серебряных или железо-молибденовых катализаторов в смеси с большим количеством воды, что существенно осложняет действующую технологию и снижает технико-экономические показатели процесса. Альтернативой существующей промышленной технологии получения формальдегида высокой чистоты является разрабатываемый нами процесс каталитического дегидрирование метанола в присутствии пероксида водорода на кремнийсодержащих катализаторах. В отсутствие пероксида водорода, в ходе непродолжительного реакционного цикла, протекающего при 900-950°С, катализатор сильно коксуется. Принцип подбора инициаторов, блокирующих образование кокса и стимулирующих запуск реакции были рассмотрены ацетон, этан, этилен, СО₂, Н₂О₂ и ряд других веществ. Их введение в реакционную систему в качестве индукторов повышало выход формальдегида и селективность процесса при снижении температуры, однако не всегда снижало коксуемость катализатора. Среди рассмотренных индукторов процесса дегидрирования, влияние которых оценивалось при их подаче в стехиометрических с метанолом количествах, наиболее эффективным оказался пероксид водорода, который в дальнейшем был использован в качестве инициатора процесса. С его применением в количестве 1% в расчете на подаваемый метанол удалось на сто градусов понизить температуру процесса за счет снижения активационного барьера реакции и существенно повысить производительность катализатора. Иницирование процесса пероксидом водорода апробировано с применением в качестве катализатора диоксида кремния, являющегося модельным образцом, на основе которого может быть произведена молекулярная сборка каталитической композиции с различным силикатным модулем. Сама по себе конверсия метанола в формальдегид является модельной реакцией, на примере которой удобно изучать возможности химического сопряжения, иницирования, основанных, в частности, на совмещении процессов гидрирования-дегидрирования, а также динамических свойств системы, связанных с дезактивацией катализатора. При проведении процесса при 830°С селективность и производительность катализатора составили 70% и 8 г/г ч, соответственно.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРИДНЫХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С P- И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Крайкивский П.Б., Бочарова В.В., Петровский С.К., Вильмс А.И., Матвеев Д.А.,
Сараев В.В.

Иркутский государственный университет, Иркутск

peter10@list.ru

Ключевая роль в гомогенном металлокомплексном катализе превращения олефинов большинством авторов классических работ отводится гидридным элементарноорганическим комплексам никеля [1-3]. Следует заметить, что все представления о гидридных активных центрах базируются на спектральных данных, полученных на модельных системах, активность которых в сотни, и даже тысячи раз ниже, чем реальных каталитических систем [1-3]. В этой области по-прежнему остается ряд слабоизученных вопросов. Например, в какие формы переходят гидридные комплексы, зафиксированные при низких температурах в растворах методом ЯМР, после того, как температура раствора доводится до 20-25 °С. Ведь в этом случае сигналы ЯМР от гидридных комплексов исчезают, а однозначное отнесение вновь полученных сигналов ЯМР не описано. Таким образом, остается не ясным вопрос о возможности трансформации гидридных комплексов никеля в комплексы других типов, не исключая переход никеля в степень окисления, отличную от начальной, например, в комплексы никеля (I).

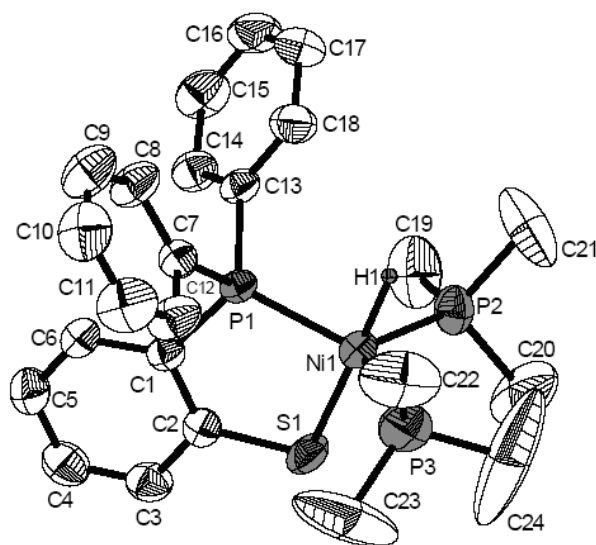


Рисунок 1.

С целью однозначного определения возможности формирования комплексов никеля (I) из гидридных комплексов никеля (II) нами синтезирован, выделен в чистом виде, спектрально и структурно охарактеризован гидридный комплекс никеля(II) $(P^{\wedge}S)Ni(H)(PMe_3)_2$ **1**, где $P^{\wedge}S$ - (2-дифенилфосфанил)-тиофенолят. Молекулярная структура комплекса по данным рентгеноструктурного анализа изображена на

УД₂₀-III-7

рисунке 1. Комплекс **1** стабилен в кристаллическом виде и не претерпевает никаких изменений при хранении в инертной среде. В растворе абсолютного эфира, тетрагидрофурана или толуола при температуре 0 °С наблюдается постепенное уширение сигналов в спектре ЯМР и появление сигнала ЭПР (X-Band, T = 77К, $g_{\parallel} = 2.008$, $g_{\perp} = 2.140$, $A_{\parallel} (1P) = 45$ G, $A_{\perp} (1P) \leq 23$ G, $A_{\parallel} (2P) = 67$ G, $A_{\perp} (2P) = 57$ G) от комплекса одновалентного никеля $(P^{\wedge}S)Ni(PMe_3)_2$ **2**. Комплекс **2** выделен в индивидуальном виде и всесторонне охарактеризован комплексом методов, включая рентгеноструктурный анализ (рисунк 2).

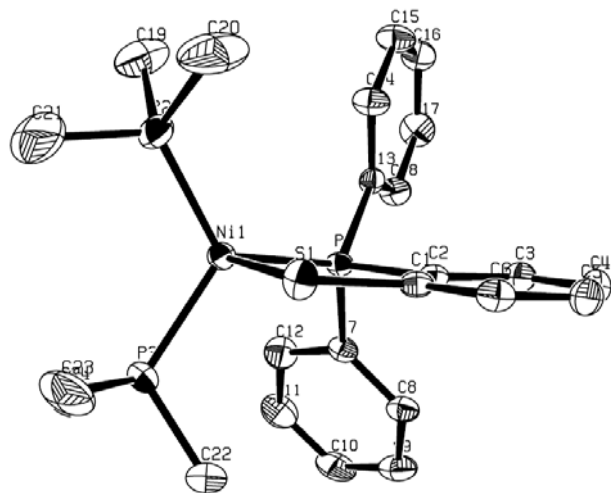


Рисунок 2.

Впервые показана возможность деароматизации азотсодержащих ароматических лигандов в координационной сфере аллильного комплекса никеля с образованием иминоамидных комплексов никеля(II).

Аналогов подобной реакции в мировой литературе найти не удалось. Ключевые комплексы выделены в кристаллическом виде и всесторонне охарактеризованы. Таким образом, можно предположить, что дезактивация катализатора в системах Брукхарда происходит вследствие внутримолекулярной перегруппировки дииминового лиганда, приводящей к формированию стабильных не активных амидных комплексов никеля(II) (Рисунок 3).

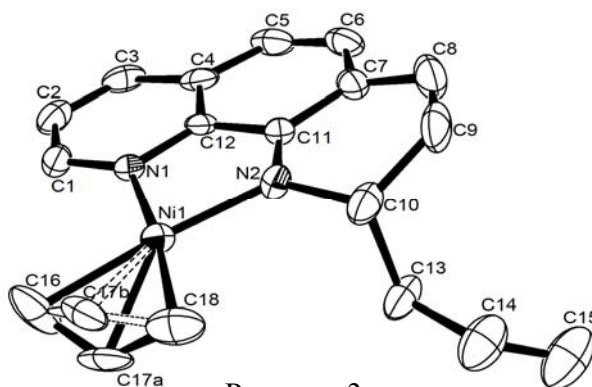


Рисунок 3.

Литература:

- [1.] C. A. Tolman. // J. Am. Chem. Soc. 1970, V. 92, p. 4217-4222.
- [2.] C. A. Tolman // J. Am. Chem. Soc. 1970, V. 92, p. 6785-6790.
- [3.] U. Müller, W. Keim, C. Krüger// Angew. Chem. 1989, V.101, p.1066-1067; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1989, V.28, p.1011-1013.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЯХ СЛОИСТОГО ТИПА

Бельская О.Б.¹, Леонтьева Н.Н.¹, Гуляева Т.И.¹, Зайковский В.И.², Низовский А.И.²

Ларина Т.В.², Лихолобов В.А.¹

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

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

obelska@ihcp.oscsbras.ru

Двойные слоистые гидроксиды (ДСГ) типа гидротальцита широко используются в качестве предшественников смешанных алюмомагниевого оксидов. Последние являются потенциальной заменой таких оснований, как гидроксиды щелочных металлов, соли аммония, амины, применяются в качестве ловушек кислых газов, а также катализируют реакции конденсации, изомеризации олефинов, алкилирования кетонов и фенолов, селективного восстановления ненасыщенных кетонов и альдегидов и др. Кроме того, алюмомагниевого гидроксиды можно рассматривать в качестве перспективных носителей при синтезе нанесенных металлических катализаторов. Введение дополнительного металла приводит к заметному модифицированию свойств как гидроксидной фазы, так и формирующегося при термообработке смешанного оксида. Разработаны различные процедуры модифицирования, однако введение платиновых металлов, как правило, проводят, используя минимальные количества растворов и не контролируя происходящие при закреплении процессы. Процесс обмена межслоевых анионов, хотя и рассматривается в работах, посвященных изучению анионообменных свойств гидротальцитоподобных соединений, однако практически не исследован с точки зрения введения в виде анионных форм активного компонента.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия водных растворов анионных хлоридных комплексов Pt(IV) со слоистыми алюмомагниевого гидроксидными, а также выяснение влияния на этот процесс природы межслоевого аниона носителя. Кроме того, был рассмотрен вопрос о роли взаимодействия металлокомплекс - гидроксидный носитель на стадии закрепления хлорплатината в формировании платиновых частиц и текстурных характеристик алюмомагниевого оксидного носителя.

Для решения поставленных задач использовались методы электронной спектроскопии диффузного отражения, термического анализа с масс-спектрометрией, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, ЯМР ¹⁹⁵Pt,

УД₁₀-III-1

термопрограммируемого восстановления, РФЭС, и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

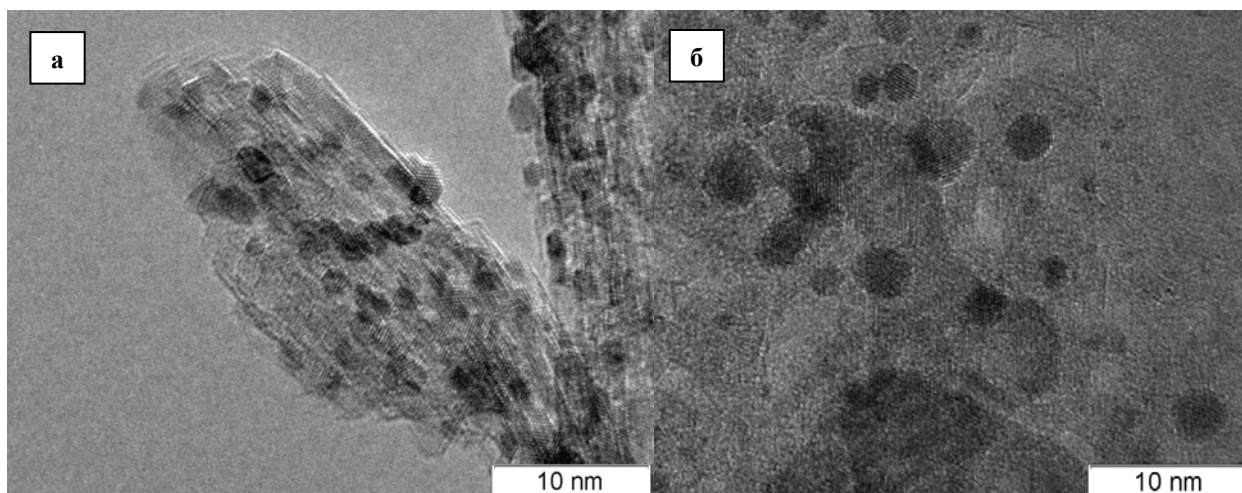


Рис. 1. Исследование восстановленных форм платины методом ПЭМВР: образцы Pt/GT-CO₃ (а) и Pt/GT-OH (б) с содержанием металла 8 и 10%, соответственно. Восстановительная обработка при 450°C, 1 час.

Было установлено, что при использовании в качестве межслоевого аниона CO₃²⁻ введение хлоридного комплекса Pt(IV) практически не влияет на структурные свойства алюмомагниевого слоистого гидроксида (GT-CO₃), динамику его терморазложения, а также текстурные характеристики образующейся оксидной фазы. После термообработки в восстановительной среде платиновые частицы присутствуют на поверхности смешанного оксида MgAlO_x в виде изометричных частиц с размерами 2-4 нм (рис. 1а). Закрепление платиновых комплексов на «активированном гидротальците» (GT-OH) с межслоевыми OH⁻-ионами приводит к увеличению межплоскостного расстояния и повышению термостабильности слоистой структуры. Кроме того, происходит значительное изменение текстурных характеристик, приводящее к образованию практически монодисперсной фазы смешанного оксида. В результате восстановительной обработки в полученных образцах Pt/MgAlO_x помимо изометричных частиц платины значительная часть металла присутствует в составе частиц плоской морфологии (рис. 1б) протяженностью до нескольких десятков нанометров и толщиной, не превышающей 2 нм. Вероятно, их формирование происходит в стесненных условиях слоистой структуры в результате преимущественной локализации металлокомплексов на стадии нанесения в межслоевом пространстве данного носителя. В процессе быстрого анионного обмена платина закрепляется в виде хлоридных комплексов и характеризуется более высокой температурой восстановления.

Полученные катализаторы Pt/MgAlO_x отличаются от алюмоплатиновых систем более высокой селективностью образования метилциклопентана в превращении н-гексана (200-400°C) и высокой стабильностью в гидрировании олефинов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ Мо-V-P ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ONE-POT ПРОЦЕССОВ

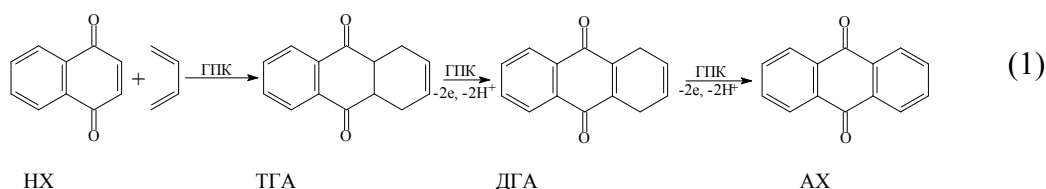
Жижина Е.Г., Одяков В.Ф.

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

zhzh@catalysis.ru

Растворы Мо-V-P полиоксометаллатов (гетерополикислот, ГПК) обладают бифункциональными свойствами, поскольку являются сильными бренстедовскими кислотами и довольно сильными окислителями. Поэтому в их присутствии *в одной технологической стадии* можно объединить кислотно-каталитические и окислительные реакции.

Примером таких one-pot процессов является сочетание реакции Дильса-Альдера (реакции диенового синтеза) с окислением полученных аддуктов. Так, исходя из 1,4-нафтохинона (НХ), в атмосфере 1,3-бутадиена можно получить 9,10-антрахинон (АХ). Важной особенностью процесса (1) является то, что он идет *без органического растворителя*.



При атмосферном давлении образуется смесь АХ (60%), 1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинона (ТГА) и 1,4-дигидро-9,10-антрахинона (ДГА). Малорастворимые продукты практически количественно отделяются фильтрованием от раствора ГПК. Показано, что получаемая смесь АХ+ТГА+ДГА является *эффективным катализатором делигнификации древесины*.

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
МЕТОДОМ ЭКСФОЛИАЦИИ**

Кочубей Д.И., Бабенко В.П.

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

kochubey@catalysis.ru

При приготовлении нанесенных катализаторов всегда встает вопрос о том, как влияет процесс приготовления на состав и строение активного компонента катализатора. Задача молекулярного дизайна катализаторов в частности состоит в том, чтобы приготовить катализатор с желаемым строением активного компонента. Проблема в том, что подтвердить желаемое для высокодисперсных, часто рентгеноаморфных, и испытывающих воздействие носителя соединений во многих случаях затруднительно. Одним из путей решения этой проблемы является метод эксфолиации. Согласно этому методу сначала синтезируется массивное соединение, которое полностью идентифицируется спектральными и структурными методами. Затем это соединение расщепляется (эксфолируется) на отдельные фрагменты. Данный метод активно развивается в течение последних 10 лет в первую очередь в применении к слоистым соединениям - сульфидам, фосфатам, глинам, оксидам и гидроксидам. Однако большая часть исследований, включая каталитические, проводятся на коллоидных системах или гелях, которые являются нестабильными в условиях катализа.

Нами проведен синтез методом эксфолиации и последующее изучение нанесенных катализаторов двух типов: сульфидных ($\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) и оксидных ($\text{Nb}_3\text{O}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$). В обоих случаях приготовление катализаторов происходило за счет внедрения (интеркаляции) основания - бутилата лития в случае MoS_2 и тетраметиламмония в случае HNb_3O_8 . В первом случае суспензия устойчивая в течение нескольких месяцев образовывалась при помещении интеркалированного соединения в воду. Во втором случае подобная суспензия образовывалась при внедрении тетраметиламмоний гидроксида в HNb_3O_8 . Закрепление полученных наночастиц на носителе проводилось из суспензии путем однократного нанесения для сульфидных катализаторов (концентрация MoS_2 4-6%), или многократного для оксидных катализаторов (концентрация Nb_3O_8 0.4 - 4%). Методом электронной микроскопии

было показано, что активный компонент является монослойным с преимущественным расположением атомов на поверхности или в подповерхностном слое, что делает такие модельные катализаторы перспективными для исследования влияния реагентов на строение поверхности катализаторов. Было показано, что строение активной компоненты в такой форме существенно отличается от строения массивной фазы.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ 09-03-00346.

УД₁₀-III-4

**ДИЗАЙН АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

Мамонтов Г.В., Изаак Т.И., Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Томск

GrigoriyMamontov@mail.ru

Для промышленной реализации процессов синтеза ценных карбонильных соединений, широко используемых в различных областях промышленности, таких как формальдегид и глиоксаль, необходима разработка высокоэффективных катализаторов. Поскольку основной побочной реакцией при протекании процессов селективного (парциального) окисления является глубокое окисление исходных веществ до моно- и диоксида углерода, возникает необходимость создания таких каталитических систем, на поверхности которых отсутствуют или блокированы активные центры, ответственные за глубокое окисление.

В настоящей работе на примере модельных систем, таких как серебро, нанесённое на мезопористый аэрогель диоксида кремния (система 1) [1], и ортофосфат серебра, нанесённый на поверхность этого же аэрогеля (система 2), методами температурно-программированного восстановления (ТПВ), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) показано, что на поверхности катализатора образуются несколько типов активных окислительных центров. Центры, связанные с локализованным серебром на поверхности аэрогеля, являются активными в реакции глубокого окисления, на что указывает их повышенная реакционная способность в окислении СО при проведении ТПВ СО. При введении в систему фосфата (система 2) часть серебра локализуется в виде фосфата серебра, который, в свою очередь, закрепляется на аэрогеле за счёт образования связей Si-O-P (по данным ИКС). Интересным является то, что в присутствии фосфата на поверхности системы 2 возможно обратимое окисление-восстановление серебра [2], причём серебро восстанавливается водородом, но при этом не проявляет активности в окислении СО, то есть этот центр не является центром глубокого окисления. Остальная часть серебра локализуется на поверхности аэрогеля с образованием центров глубокого окисления органических веществ. Для системы, содержащей значительное количество

полифосфата (более 20 масс.% P₂O₅), характерна локализация серебра в одной форме, нереакционноспособной по отношению к СО.

Таким образом, понимание роли фосфата в стабилизации серебра и регулировании реакционной способности окислительного центра позволяет разрабатывать новые подходы к организации активной поверхности катализаторов парциального окисления.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

Литература:

- [1.] Изаак Т.И., Бабкина О.В., Магаев О.В., Князев А.С., Светличный В.А., Водянкина О.В., Богданчикова Н.Е. Формирование наночастиц серебра в структурированных матрицах и перспективы использования композитных материалов на их основе // Нанотехника, 2006 - №4 (8). – С. 34-44.
- [2.] Г.В. Мамонтов, Е.В. Леонова и др. Возможность обратимого поведения серебра в аморфных силикатных и силикатно-фосфатных матрицах // Известия ВУЗов. Физика, 2009, т.52 - №12. (в печати).

УД₁₀-III-5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАНЕСЁННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ВОССТАНОВЛЕННЫХ
БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ, В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА
ХЛОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Симагина В.И.¹, Нецкина О.В.¹, Комова О.В.¹, Киллерман Д.Г.², Тайбан Е.Н.¹,
Озерова А.М.¹

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

²*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург*

simagina@catalysis.ru

Одной из ключевых стадий синтеза нанесенных металлических катализаторов является восстановление. Традиционным способом считается восстановление в токе водорода. Однако в последнее время все больше внимания уделяется борогидриду натрия (NaBH_4) как альтернативному восстановителю [1,2]. Преимущества этого способа заключаются в том, что восстановление нанесенных предшественников активного компонента борогидридом натрия может осуществляться уже при комнатной температуре с образованием нанодисперсных металлических кластеров.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических и каталитических свойств нанесенных Pd, Pd-Pt, Ni, Co катализаторов, восстановленных в водном растворе борогидрида натрия при комнатной температуре. Катализаторы готовили методом пропитки, в качестве носителя использовали углеродный материал «Сибунит». Состояние активного компонента, формирующегося в среде борогидрида натрия, было исследовано методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и магнитной восприимчивости. Каталитическую активность и стабильность приготовленных катализаторов исследовали в реакции жидкофазного гидрогенолиза хлорароматических соединений.

Установлено, что раствор борогидрида натрия при комнатной температуре позволяет полностью восстановить нанесенные предшественники активного компонента Pd/C и Pd-Pt/C катализаторов до металлического состояния. Катализаторы характеризуются присутствием на поверхности носителя металлических частиц со средним размером 2-3 нм. Исследование активности катализаторов в реакции

жидкофазного гидрогенолиза хлорбензола и гексахлорбензола показало, что максимальную реакционную способность проявляют биметаллические сплавные Pd-Pt кластеры. Изучено влияние дополнительных температурных обработок в восстанавливающей и окислительной среде на состояние активного компонента катализаторов, их активность и стабильность в реакции гидрогенолиза хлорбензола.

Использование раствора боргидрида для восстановления нанесённых катализаторов на основе Ni и Co приводит к образованию боридов кобальта (размер частиц 4- 5 нм). Показано, что образование на поверхности углеродного носителя боридов переходных металлов приводит к увеличению каталитической стабильности в реакции жидкофазного гидрогенолиза хлорбензола и дихлорбензола.

Литература:

- [1.] A. J. Friedrich, C. E. Joseph, T. J. Strathmann/ Appl.Catal. B 90 (2009) 175
- [2.] S.-J. Chiang, C.-H. Yang, Y.-Zu. Chen, B.-J. Liaw/ Appl.Catal. A 326 (2007) 180

УД₁₀-III-6

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Скудин В.В., Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Стрельцов С.Г., Шамкина Н.А.,
Шульмин Д.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
skudin@muctr.ru; skudin51@rambler.ru

Неоокислительное дегидрирование пропана (НДП) – промышленный процесс, который может обеспечить покрытие существующего на протяжении нескольких десятилетий дефицита пропилена. В отличие от окислительного дегидрирования в этом процессе образуются два востребованных продукта – пропилен и водород. К недостаткам этого процесса относятся относительно невысокий выход пропилена и необходимость многократной регенерации катализатора из-за его быстрой дезактивации в ходе процесса. Все это приводит к высоким затратам на производство конечного продукта и снижает его экономические показатели.

По мнению специалистов компании “Snamprogetti S.p.A.” [1] усовершенствование неоокислительного дегидрирования должно происходить как в направлении усовершенствования существующих и создания новых катализаторов, так и разработки новых конструкций реакторов. По их мнению, одним из перспективных направлений является создание мембранного каталитического реактора (МКР). Внимание к МКР во многом объясняется не только тем, что применение мембран позволяет увеличивать выход целевых продуктов, но и тем, что в мембранном реакторе можно поддерживать одновременно условия, редотвращающие отравление катализатора и достаточно высокий выход целевых продуктов. Несомненно, что увеличение непрерывной работы каталитической системы без ее регенерации в течении 1000 часов привлекло бы к этому решению внимание промышленности, а возможность непрерывной эксплуатации катализатора в течение нескольких десятков тысяч часов сделало бы мембранный реактор безоговорочно востребованным.

Создание МКР во многом сдерживается отсутствием мембран, удовлетворяющих условиям (НДП). Принципиально, в МКР могут применяться как инертные по отношению к реагентам мембраны, так и мембраны, обладающие каталитическими свойствами (каталитические активные мембраны = каталитические мембраны = мембранные катализаторы). Для применения инертных мембран необходимо

использование катализатора, для каталитических мембран применение катализаторов необязательно, хотя и не исключается. Нам представляется, что более перспективны именно каталитические мембраны. О способе получения таких мембран мы сообщали ранее [2,3]. Отличительной чертой этих мембран является формирование селективного слоя из прекурсора катализатора. В качестве катализатора мы выбрали карбид молибдена, а его прекурсора - металлический молибден, образующийся в процессе химического осаждения из газовой фазы (CVD-процесс). Выбор карбида молибдена обусловлен тем, что карбиды металлов VI группы рассматриваются, как заменители благородных металлов и, помимо высокой каталитической активности, во многих реакциях обладают рядом других достоинств. Например, устойчивостью к дезактивации отложениями углерода.

Каталитическая активность мембран с селективным слоем на основе молибдена изучалась нами как в обычном каталитическом реакторе на измельченных образцах мембраны, так и в мембранном реакторе. Такой подход позволил нам установить собственную каталитическую активность материала мембран, а исследование в МКР - выявить эффект разделения продуктов реакции на фоне каталитического процесса. Установлено влияние условий проведения НДП и содержания молибдена в каталитической мембране на выход целевого продукта, соотношение термического и каталитического процессов, влияние фактора разделения продуктов реакции и исходных веществ. Показана возможность поддержания высокого выхода продукта в условиях подавления побочной реакции “коксообразования”.

По результатам экспериментального кинетического исследования построена математическая модель дегидрирования пропана в мембранном каталитическом реакторе, адекватно описывающая экспериментальные данные.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию (Государственный контракт №П1001) и Федерального агентства по науке и инновациям (Государственный контракт № 02.513.12.3090)

Литература:

- [1.] D. Sanfilippo, I. Miracca. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering.- *Catalysis Today* 111 (2006) 133–139.
- [2.] Скудин В.В., Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Вержичинская С.В., Шамкина Н.А. – VI Российская конференция “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”, Новосибирск 2008, т.1, стр.85-86.
- [3.] V, Skudin, N., Bukharkina, O, Gadalova, N, Shamkina, S, Verzhichinskaya, Catalytic membrane for propane dehydrogenation. 9th International Conference on *Catalysis in Membrane Reactors* 28th June – 2nd July 2009, Lyon, France, p,139-140.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИКСАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И ЦИНКА РАСТИТЕЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Чесноков Н.В.^{1,2}, Микова Н.М.¹, Иванченко Н.М.¹, Кузнецов Б.Н.^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

²*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

cnv@icct.ru

Для химической фиксации металлокомплексов использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), полученную из древесных опилок экологически безопасным методом каталитической окислительной делигнификации пероксидом водорода, и гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода.

С целью создания в МКЦ дополнительного числа функциональных групп, способных химически связывать ионы металлов, использовалась обработка целлюлозы пероксидом водорода. Для введения ионов металла в структуру растительного полимера, образцы МКЦ и лигнина обрабатывали водными растворами солей цинка и меди.

Обнаружено, что взаимодействие ацетата меди с кислородсодержащими функциональными группами целлюлозы и лигнина приводит к образованию карбоксилатов и фенолятов меди и к изменению надмолекулярной организации и реакционной способности биополимеров при термохимических превращениях. Структурные изменения проявляются в уменьшении величин межслоевого расстояния d_{002} , увеличении размера кристаллитов, числа слоев в кристаллите и существенном снижении степени их упорядоченности.

Каталитическое действие металла при термохимических трансформациях растительных полимеров проявляется в снижении температуры начала термопревращений полимера и в изменении структуры полученных углеродных материалов. Особенности термохимических превращений растительных полимеров зависят как от концентрации введенного металла, так и от скорости нагрева в процессе термообработки.

При скорости нагрева 90 °С/мин возрастает выход активного угля (АУ) из лигнина, содержащего 2 % Си по сравнению с выходом АУ из немодифицированных образцов лигнина. При этом формируется углеродный материал с большим количеством микропор.

Полученные результаты показывают, что введение комплексов металла в растительный полимер позволяет регулировать в процессе термообработки скорость реакций деполимеризации и конденсации, которые ответственны за выход и структуру образовавшихся активных углей.

ХИМИЧЕСКОЕ ЗАКРЕПЛЕНИЕ БЕТУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

Когай Т.И.¹, Кузнецов Б.Н.^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

²*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

bnk@icct.ru

Бетулоновая кислота, получаемая окислением бетулина, который содержится в бересте коры березы, проявляет разнообразную физиологическую активность, в частности обладает анти-ВИЧ активностью. Однако низкая растворимость в воде ограничивает ее применение для медицинских целей.

Осуществлен подбор условий проведения реакции ацилирования поливинилового спирта хлорангидридом бетулоновой кислоты, обеспечивающих ее химическую фиксацию на этом водорастворимом полимере в виде сложного эфира.

Использование в качестве катализатора межфазного переноса триэтилбензиламмонийхлорида, а в качестве органической фазы – дихлорметана или бензола позволяет получить при температуре 18-20 °С и продолжительности 2 часа водорастворимую форму бетулоновой кислоты с выходом 45-47 %.

В ИК-спектрах ацилированных образцов поливинилового спирта, растворимых в воде, присутствует полоса поглощения при 1804 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи С=О сложных эфиров, а также полоса поглощения при 1705 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям кето-группы бетулонового фрагмента сложного эфира, и полоса при 1454 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связей С–Н циклогексановых колец бетулоновой кислоты.

С целью доказательства наличия сложноэфирной связи между поливиниловым спиртом и бетулоновой кислотой в водорастворимых образцах проведён их щелочной гидролиз, разрушающий эту связь. В ИК-спектрах гидролизированных полимеров исчезли полосы поглощения при 1804,5 см⁻¹, 1705 см⁻¹ и при 1454 см⁻¹, характеризующие наличие сложноэфирной связи, а также бетулонового фрагмента в полимере.

Этот экспериментальный факт является доказательством того, что бетулоновая кислота содержится в водорастворимых образцах ацилированного поливинилового спирта в связанной форме, в виде ацильного остатка сложного эфира.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ПРИРОДЫ СКОРОСТЬОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ СУЗУКИ

Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.

ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», Иркутск

kurokhtina@chem.isu.ru

Открытая в 1979 году катализируемая палладием реакция сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами (реакция Сузуки) является удобным методом получения несимметричных биарилов. На сегодняшний день в литературе отсутствует единая точка зрения на природу скоростьопределяющей стадии данной реакции. Часть исследователей считает, что скорость каталитического цикла определяется стадией окислительного присоединения, а другие склоняются к гипотезе о скоростьопределяющем характере стадии трансметаллирования (Схема 1). Отсутствие надежных данных о природе каталитически активных соединений приводит к невозможности применения какой-либо рациональной стратегии дизайна катализаторов и осмысленного поиска новых более эффективных каталитических систем.

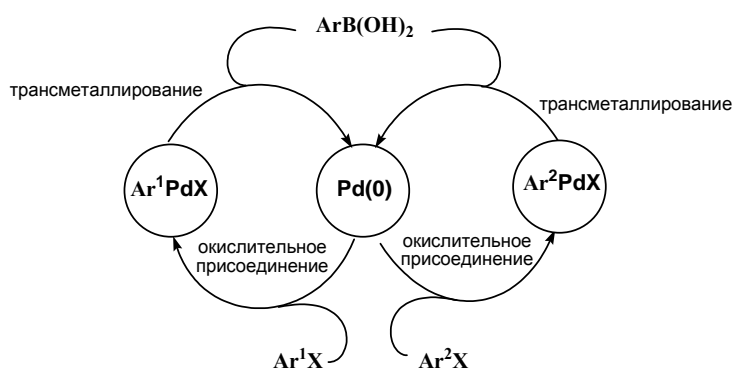


Схема 1. Механизм реакции Сузуки с двумя конкурирующими арилгалогенидами.

Известно, что метод конкурентных реакций не позволяет получить информацию о скоростьопределяющей стадии процесса, поскольку измеряемая этим методом относительная реакционная способность (избирательность катализатора) может определяться стадиями отличными от скоростьопределяющих. Однако, можно показать, что различные гипотезы о природе лимитирующей скорость каталитического цикла стадии приводят к различным сценариям развития процесса по мере увеличения

глубины превращения исходных веществ. Разрешенные во времени моменты полного расходования конкурирующих субстратов могут сопровождаться достаточно быстрым перераспределением катализатора между разными каталитическими циклами, что способно вызвать качественные изменения на соответствующих кинетических интегральных кривых. Такая ситуация возможна только в случае, если лимитирующая скорость цикла стадия расположена таким образом, что основное количество катализатора в ходе реакции находится не в форме общего интермедиата конкурирующих каталитических циклов (Pd(0) на схеме 1), а в форме интермедиатов Ar^1PdX и Ar^2PdX . В этом случае полное расходование, например субстрата Ar^1X , должно привести к переходу катализатора в каталитический цикл другого субстрата (в Ar^2PdX на схеме 1). Причем, если концентрация второго субстрата еще достаточно велика, есть шанс экспериментально наблюдать увеличение скорости его расходования, которое должно проявиться на интегральной кинетической кривой.

Нами, действительно, были найдены экспериментальные подтверждения этого в реакции Сузуки, что указывает на быстрое протекание стадии окислительного присоединения, определяющей относительную реакционную способность конкурирующих субстратов, но не влияющую на скорость реакции. Аналогичный эффект был найден и для родственной реакции Хека, для которой ранее были получены данные, что окислительное присоединение не определяет скорость реакции. Таким образом, использованный здесь подход к определению природы лимитирующей стадии согласовывался с ранее полученными данными и позволил установить природу лимитирующей скорости стадии реакции Сузуки.

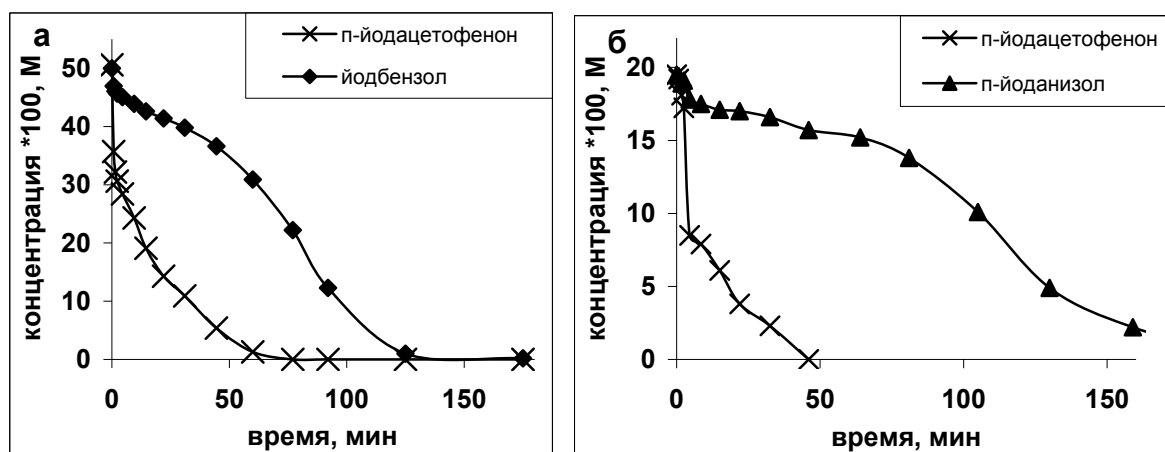


Рисунок 1. Расходование конкурирующих субстратов в реакциях Сузуки (а) и Хека (б).

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.» (ГК № П2060).

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КОБАЛЬТМАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Макаров М.Е., Шуляка С.Е.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

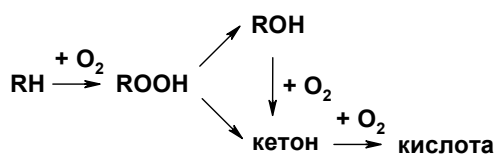
htum@muctr.ru

Жидкофазное каталитическое окисление ароматических углеводородов воздухом – один из наиболее перспективных путей синтеза их кислородсодержащих производных. Смешанные катализаторы на основе кобальтовых и марганцевых солей обнаруживают максимальную эффективность при синтезе карбоновых кислот.

Создание кинетического описания жидкофазного окисления этилбензола в присутствии индивидуальных кобальтового и марганцевого катализаторов, позволит прогнозировать поведение смешанного кобальтмарганцевого катализатора и предложить адекватное кинетическое описание процесса жидкофазного окисления этилбензола в его присутствии. Кинетическая модель жидкофазного окисления кислородом ароматических углеводородов, содержащих альфа-атом углерода по отношению к бензольному ядру, в присутствии гомогенного смешанного кобальтмарганцевого катализатора позволит выявить и объяснить синергический эффект от применения смешанного катализатора, а также прогнозировать влияние участников реакции на скорость реакции и состав продуктов.

Методология проведения работы заключалась в исследовании реакции окисления в кинетической области протекания процесса на основании общего подхода к кинетическому исследованию жидкофазного окисления на базе предполагаемой последовательности элементарных стадий.

Упрощенная схема жидкофазного окисления ЭБ (этилбензола) в присутствии катализатора или без него может быть представлена следующим образом:



В ходе работы было установлено, что кривые расходования ЭБ в присутствии стеарата кобальта обнаруживают индукционный период. Кинетическую обработку

эксперимента проводили после окончания периода индукции. Начальная скорость развитого окисления ЭБ подчиняется зависимости $t_0 = ([Co^{+3}]_0)^{1/2}$. Со временем величина $[Co^{+3}]$ достигает максимального значения, что совпадает с максимумом концентрации гидропероксида этилбензола (ГП ЭБ). Введение ГП ЭБ устраняет индукционный период, и ускоряет накопление активной формы катализатора, но сама ГП ЭБ не является инициатором окисления ЭБ. Добавки МФК увеличивали индукционный период и снижали скорость накопления Co^{+3} , добавки АФ незначительно снижали скорость окисления.

Из литературных данных известно, что Co^{+3} не взаимодействует с ЭБ и АФ. Тогда стадией иницирования может быть реакция Co^{+3} со спиртом, вовлечение ЭБ в цепь осуществляется радикалом ROO^{\bullet} , обрыв квадратичный. На основании этих данных и полученных результатов можно предположить вид кинетического уравнения жидкофазного окисления ЭБ индивидуальным кобальтовым катализатором:

$$-\frac{d[RH]}{d\tau} = k_1 [RH] \sqrt{\frac{k_4 k_5 [Co^{+3}] [ROH]}{k_6 \{[R'O] + k_4 [ROH]\}}}$$

где $k_1 = 2850 \pm 600$ моль/л; $k_4 = 17,14$; $k_5 = 0,3$ мин⁻¹; $k_6 = 1,2 * 10^9$ моль/л*мин. Значения констант удовлетворительно совпадают с имеющимися литературными данными.

Считается, что при окислении ЭБ в присутствии марганцевого катализатора наблюдается торможение реакции за счет отравления катализатора, блокирующего переход Mn^{+2} в Mn^{+3} , а Co^{+3} способен переводить Mn^{+2} в его активную трехвалентную форму. При этом ингибирующая роль марганца сведется к нулю при сохранении катализирующей роли кобальта. При этом введение в реакционную массу добавок соли марганца уменьшает скорость окисления ЭБ по сравнению с индивидуальным кобальтовым катализатором. Вероятно введение марганца (II) в реакционную массу с большой скоростью переводит $Co(III)$ в его неактивную форму. Причем сам марганец (II) переходит в свою активную форму $Mn(III)$, регистрируемую на спектре. Этим можно объяснить значительное уменьшение в скоростях окисления ЭБ в присутствии смешанного кобальт-марганцевого катализатора.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ № 2.1.2/5535.

**ОКИСЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ СИККАТИВОВ
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Кувшинова М.А., Трифонова М.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

lelleo@rambler.ru

Известно, что высыхание лакокрасочных материалов (ЛКМ) является окислительной полимеризацией, сопровождающейся формированием трехмерной структуры. Этот процесс ускоряется сиккативами. В качестве сиккативов используются соли металлов переменной валентности (Mn, Fe, Co и др.) и органических кислот, как правило, октановой кислоты. Следовательно, на потребительские свойства ЛКМ, в частности скорость высыхания, влияет не только вид пленкообразователя, но и качество сиккатива.

Условия окислительной полимеризации пленкообразующего вещества подбираются по реакции окисления плёнкообразователя, и могут быть положены в основу методики оценки качества применяемых сиккативов. На данный момент в лакокрасочной промышленности чёткая методика по определению качества сиккативов отсутствует. К оценке активности сиккатива возможен тот же подход, что и при изучении свойств переходных металлов-катализаторов жидкофазного окисления углеводов. Это позволит ускорить и унифицировать методику оценки.

В ходе окисления модельного вещества - олеиновой кислоты в присутствии кобальтового сиккатива в начальный период времени происходит некоторое увеличение йодного числа, по-видимому, за счет накопления в реакционной массе восстановителей, возможно, двойных связей, образующихся в начале окисления, также происходит резкое накопление и постепенное расходование пероксидов и трёхвалентной формы катализатора, что согласуется с литературными источниками. Таким образом, оценку качества сиккативов можно вести по изменению в системе концентрации пероксидов, трёхвалентной формы металла-катализатора, а также по изменению йодного числа, соответствующего изменению двойных связей.

По разработанной методике была проведена серия экспериментов по установлению активности сиккативов в зависимости от входящего в их состав металла. Для солей кобальта накопление трёхвалентной формы металла проходит через максимум, в отличие от солей марганца и железа, по-видимому, в силу их меньшей активности,

особенно в реакциях их взаимодействия с гидропероксидом или исходным пленкообразователем. При этом накопление марганца (III) происходило более интенсивно, чем железа. На кобальтовом сиккативе также разложение пероксидов шло более глубоко, чем на марганце и железе. Полученная информация подтверждается литературными данными о том, что кобальтовые сиккативы являются наиболее активными и согласуется с данными об активности катализаторов жидкофазного окисления.

В настоящее время в лакокрасочной промышленности широко используются синергический эффект, в его основе лежит сочетание сиккативирующих металлов. Экспериментально было показано, что «вспомогательные» металлы Са и Рb могут быть использованы только как добавки к основным сиккативирующим металлам.

Небольшие добавки к кобальтовому катализатору соли Са, обеспечивающей равномерное и быстрое высыхание лакокрасочного материала, резко увеличивали скорость распада $ROOH$. Вероятно, при окислении олеиновой кислоты образуется неактивный комплекс с катионом кобальта и введение солей кальция к кобальтовому сиккативу увеличивает глубину окисления олеиновой кислоты за счёт повышения валентной формы основного металла, не связанной в неактивный комплекс, через образование промежуточной частицы.

Присутствие токсичного свинца в смешанном Рb-Mn сиккативе, используемом в промышленности в настоящее время – марки LD-2 PM (Рb 11мас.% и Mn 3мас.%), ограничивает его широкое использование. Снижение концентрации свинца менее 9 мас.% при постоянной концентрации Mn замедляет процесс окисления олеиновой кислоты, так как резко уменьшается скорость распада $ROOH$, что приводит к снижению скорости инициированного радикалами высыхания. Уменьшение концентрации марганца на 1 мас.% приводит к тем же результатам.

Эксперименты с использованием различных плёнкообразователей: «невысыхающего масла»-олеиновая кислота и основа «высыхающего масла»-линолевая кислота показали, что данная методика является работоспособной для различных плёнкообразователей.

Условия разработанной методики были подобраны таким образом, что позволили увидеть различие в поведении анализируемых параметров в случае использования различных плёнкообразователей и сиккативов. Таким образом, разработанную экспресс-методику оценки скорости окисления ненасыщенных кислот можно рекомендовать для оценки качества сиккативов и высыхания лакокрасочных покрытий в лабораторных условиях. Также можно говорить об общности механизмов окисления ненасыщенных соединений.

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
SO₃Na-ГРУППАМИ**

Кузнецова С.А.^{1,2}, Дрозд Н.Н.³, Мифтахова Н.Т.³, Левданский А.В.¹, Кузнецов Б.Н.^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

²*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

³*Гематологический научный центр РАМН, Москва*

bnk@icct.ru

В настоящее время в клинической практике используют коагулянт на основе нефракционированного гепарина полученного из животного сырья. Поскольку он обладает рядом вредных побочных эффектов возрастает интерес к использованию в качестве нетоксичных противотромботических и лизирующих тромбы средств "мягкого" действия экстрактов и веществ, выделяемых из растительного сырья. Перспективным классом антикоагулянтных препаратов являются сульфаты микрокристаллической целлюлозы (МКЦ).

Целью исследования являлась разработка метода функционализации SO₃Na-группами микрокристаллических целлюлоз, полученных из опилок пихты и осины и определение их антикоагулянтной активности.

Предложенный авторами экологически безопасный способ получения МКЦ основан на каталитической делигнификации древесных опилок в среде вода – уксусная кислота – пероксида водорода.

Метод сульфатирования МКЦ включал ее суспендирование в пиридине при комнатной температуре в течение 3-9 дней. К набухшей МКЦ при температуре 0-5 °С добавляли хлорсульфовую кислоту, затем смесь нагревали до 80-90 °С и выдерживали 2 часа. По окончании выдержки декантировали пиридин, твердый продукт промывали ацетоном, растворяли 40 %-ном растворе NaOH. Образовавшуюся натриевую соль сульфата целлюлозы осаждали этанолом.

В ИК спектрах сульфатированных образцов МКЦ появляются новые полосы поглощения в области 1238-1258 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям S=O и –COSO₃ связей и в области 800-802 см⁻¹, характерные для колебаний OSO– групп.

Средняя молекулярная масса образцов сульфатированной МКЦ из осины и пихты составила около 29000 и степень их полимеризации близка к степени полимеризации исходных образцов МКЦ.

Образцы сульфатированной МКЦ из древесины пихты и осины проявили существенную удельную антитромбиновую и антикоагулянтную активности, причём величина их активности зависела от содержания серы в образце.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОСТРУКТУРНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Шоманова Ж.К.¹, Жармагамбетова А.К.², Сугурбекова Г.К.³, Абдамбаев Д.³

¹Павлодарский государственный педагогический институт, Павлодар, Казахстан

²Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
Алматы, Казахстан

³Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан
zshoman@yandex.ru

В последнее время получение металлокомплексных катализаторов, модифицированных полимерами, обусловлено тем, что подобные методы позволяют направлено варьировать фазовый состав и микроструктуру катализаторов для расширения возможности влияния варьирования структуры поверхности на каталитическую активность. В настоящей работе изучена микроструктура модифицированных полиэтиленгликолем (ПЭГ) металлических катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 с помощью растровой электронной микроскопии фирмы JEOL. Исследование поверхности образцов показало, что изменение химического состава при модификации полимером сопровождается существенным изменением микроморфологии, как показано на рисунке 1а,б,в. Введение молекул ПЭГ (рис.1 б) приводит к образованию новых агрегированных частиц и образованию более плотных агрегатов по сравнению с исходным (рис.1 а), а введение частиц Pd способствует образованию плоских более рыхлых структур (рис.1в).

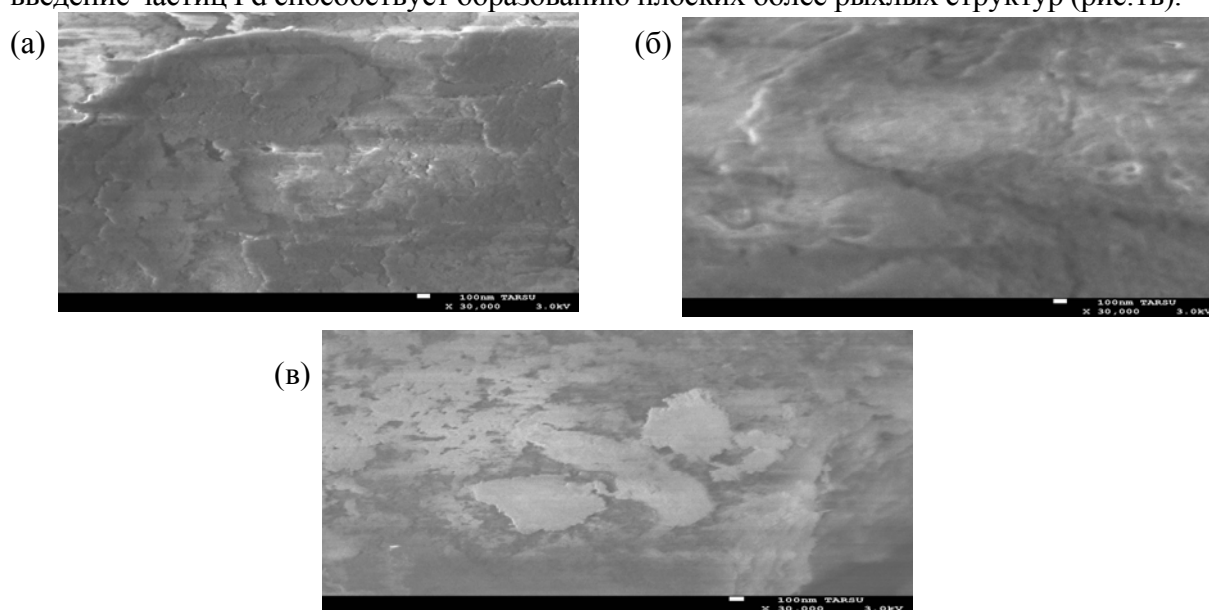


Рис.1. РЭМ- микрофотографии модифицированных катализаторов:
а - Al_2O_3 ; б - Al_2O_3 - ПЭГ; в - Al_2O_3 – ПЭГ - Pd.

**КОНСТРУИРОВАНИЕ МЕТАЛЛЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ
РЕАКЦИИ ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
ЭТИЛОВОГО СПИРТА**

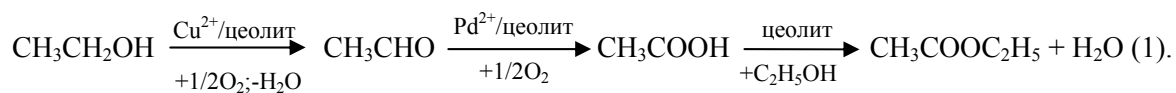
Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Меджидова С.М., Касумзаде А.Ю., Мамедова У.А.

Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,

Баку, Азербайджан

itpcht@itphct.ab.az

В настоящей работе представлены результаты исследований по конструированию и подбору активного металлцеолитного катализатора для многостадийной реакции окислительного превращения этилового спирта в ацетальдегид, уксусную кислоту и этилацетат (ЭА). Предполагаемый механизм этого процесса можно изобразить следующей схемой:



Для исследований были выбраны синтетические цеолиты NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\alpha=4.2$); NaM ($M - \alpha=10$), а также природный морденит ($\alpha=9.6$) и клиноптилолит (КлП - $\alpha=8.7$) месторождения Азербайджана.

В начале были синтезированы три группы катализаторов на основе которых проводился подбор активной каталитической системы для реакций: 1-этерификации этилового спирта уксусной кислотой в этилацетат (H-формы цеолитов); 2-окислительного дегидрирования (ОД) этилового спирта в ацетальдегид (модифицированные катионами меди H-формы цеолитов); 3-окисление этилового спирта в уксусную кислоту (модифицированные катионами палладия H-формы цеолитов).

Все катализаторы были синтезированы на основе исходных цеолитов методом ионного обмена. Испытания активности исследуемых катализаторов проводили в интервале температур 180-250⁰С, объемной скорости подачи газовой смеси 1000-6000 ч⁻¹, мольном соотношении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2=1.0:(2.0-4.0):(4.0-7.0)$. Перед опытом катализаторы активировались в токе воздуха (350⁰С, 2 ч). Все опыты проводились в паровой фазе на проточной установке при атмосферном давлении. Анализ сырья и продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом.

УД₁₀-III-14

Изучение каталитической активности синтезированных катализаторов в перечисленных выше реакциях показало, что наиболее высокой активностью по выходу ЭА в реакции этерификации обладают образцы НКлП и HNaY; в реакции ОД - CuКлП и CuНМ; в реакции окисления этилового спирта в уксусную кислоту - PdНМ и PdНКлП. Следует отметить, что для всех трех реакций наиболее активным и селективным катализатором, по сравнению с другими, является природный клиноптилолит.

Учитывая высокую каталитическую активность природного цеолита – клиноптилолита в реакции этерификации этилового спирта уксусной кислотой при относительно низких температурах (близких к температурам окислительного превращения этилового спирта) и высоких объемных скоростях ($3000 - 6000 \text{ ч}^{-1}$), конструирования полифункционального металлцеолитного катализатора многостадийной реакции окислительного превращения этилового спирта в ЭА осуществляли на основе этого цеолита. Для этой цели был синтезирован ряд биметаллических каталитических систем. Концентрация введенных в цеолит переходных катионов составляла $0.05 - 1.0 \text{ мас.}\%$.

В присутствии цеолитных катализаторов, содержащих ионы меди и палладия, определяющей стадией механизма этого процесса является восстановление двухвалентного палладия до нульвалентного состояния, которое в присутствии ионов меди обратимо.

Как показали проведенные исследования, природный клиноптилолит, модифицированный катионами меди и палладия в количествах 0.5 и $0.1 \text{ мас.}\%$, соответственно, является наиболее эффективным и селективным катализатором для процесса окислительного превращения этилового спирта в ЭА (выход ЭА составляет 55% , при селективности по ЭА 64% и конверсии спирта 86%).

По-видимому, содержание на поверхности клиноптилолита 0.1% Pd и 0.5% Cu способствует оптимальному распределению на поверхности клиноптилолита брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) для многостадийной реакции окислительного превращения этилового спирта в ЭА.

Таким образом, конструирование металлцеолитного катализатора, обеспечивающего в себе активные центры для реакций: ОД этилового спирта в ацетальдегид (Cu^{2+} , БКЦ); окисления ацетальдегида в уксусную кислоту (Pd^{2+} , БКЦ) и этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом (БКЦ определенной силы), позволило осуществить на его поверхности многостадийную парофазную реакцию окислительного превращения этилового спирта в ЭА.

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ АРГОНА
КАК СПОСОБ АКТИВАЦИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ NASICON**

Пылинина А.И., Михаленко И.И.

Российский университет дружбы народов, Москва

pylinina@list.ru

Низкотемпературная плазма тлеющего разряда в кислороде и аргоне успешно применялась для модифицирования катализаторов при сохранении их исходной структуры [1]. Однако анализ литературы показывает, что многие аспекты химии плазмы недостаточно ясны. Для конкретных объектов необходима разработка индивидуальных методик поиска оптимальных условий их обработки.

Каталитические свойства тройных натрий-медь-цирконий фосфатов, относящихся к типу NASICON, были описаны ранее [2] на примере превращения бутанола-2. Было установлено, что плазмохимическая обработка в кислороде дезактивирует центры дегидрирования и позволяет в 1,5 – 3 раза увеличить выход бутенов с селективностью 100%.

Целью настоящей работы было изучение каталитической активности образцов с нанесенной на $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ /NЗР/ медью до и после плазмохимической обработки (ПХО) в тлеющем разряде аргона в превращениях бутанола-2.

Нанесение меди проводили путем пропитки NЗР раствором CuCl_2 и последующих термообработок. Каталитическая активность была исследована для четырех образцов NASICON - $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ с различным содержанием нанесенной меди: исходный (контрольный) (1); 0,15 % меди (2); 0,25 % меди (3); 0,35 % меди (4).

Поверхность Cu/NЗР до и после ПХО тестировали по адсорбции пиридина и установили, что число поверхностных кислотных центров линейно возрастает с ростом количества введенной меди и увеличивается в 1,5 – 2,5 раза после ПХО.

Каталитическую активность образцов Cu/NЗР изучали в реакции превращения бутанола-2 в интервале температур 200-370⁰С. Данные сведены в табл.1. В случае реакции дегидратации активность исходного двойного фосфата выше, чем активность модифицированных медью образцов [3]. В отличие от образца 1, на образцах 2-4

УД₁₀-III-15

протекала также и реакция дегидрирования. Максимальной активностью обладал образец с минимальным количеством меди, причем основным продуктом превращения спирта, в отличие от тройных фосфатов, являлся МЭК.

После ПХО активность исходного фосфата практически не изменилась, а суммарная конверсия бутанола-2 на медьсодержащих образцах увеличилась. При этом селективность реакции дегидрирования после ПХО осталась прежней.

Табл. Значения общей конверсии (W,%) бутанола-2, селективности образования метилэтилкетона (S,%), энергии активации реакций дегидратации и дегидрирования на образцах NZP с нанесенной медью (Cu/NZP) до и после плазмохимической обработки в тлеющем разряде аргона

состав образца, x_{Cu}			0	0,15	0,25	0,35
номер образца			1	2	3	4
до ПХО	W, %	350 ⁰ C	16	28	19	15
	S _{МЭК} , %	350 ⁰ C	0	80	55	53
	E _a , кДж/моль	бутены	82	128	103	105
		МЭК	-	33	22	33
после ПХО	W, %	350 ⁰ C	19	33	35	38
	S _{МЭК} , %	350 ⁰ C	0	81	57	55
	E _a , кДж/моль	бутены	90	98	154	141
		МЭК	-	131	143	148

Активация плазмой аргона катализаторов характерна только для образцов с повышенным содержанием меди (рост общей конверсии спирта). Для образцов, обработанных в плазме, общая конверсия не зависит от количества введенной меди. Обработка в плазме аргона образцов 3 и 4, по-видимому, способствует редиспергированию меди. В то же время ПХО в аргоне практически не влияет на селективность, но изменяет энергии активации образования продуктов. После ПХО значения энергий активации обеих реакций увеличились, а рост процента превращения спирта на образцах, обработанных в плазме аргона, связан с увеличением числа каталитически активных центров в 5-15 раз (рост пред-фактора).

Следует отметить, что все обработанные в плазме образцы сохраняли активность в течение всех опытов (40 часов), в то время как до ПХО, после 20 часов происходила дезактивация катализаторов (уменьшение общей конверсии в 1,5 – 2 раза).

В заключении отметим, что полученные результаты согласуются с данными полученными для LISICON [4]: в отличие от плазмы кислорода и водорода, плазма аргона мягко изменяет (увеличивает) активность образцов, не дезактивируя центры реакции дегидрирования.

Литература:

- [1.] Ягодковская Т.В., Луниин В.В.// Тез. докл. 4-ой Российской конференции “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”. Стерлитамак. 2000. С.188.
- [2.] Пылинина А.И., Доброва Е.П., Михаленко И.И., Ягодковская Т.В. // Журнал физической химии, 2005. – Т.79. - №4. – С.650-655.
- [3.] O.V. Koroleva, A.I. Pylinina, I.I. Mikhalenko// Russian Journal of Physical chemistry, 2006, vol.80, Suppl 1, pp.111-115
- [4.] Пылинина А.И., Михаленко И.И., Иванов – Шиц А.К., Ягодковская Т.В., Луниин В.В. // Журнал физической химии, 2006, Т.80, №6, С. 1-4.

УД₁₀-III-16

**ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВООДНОРОДНОГО МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО
АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ И АЛЮМОХРОМОВОГО
КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ**

Егорова С.Р.¹, Ламберов А.А.¹, Бекмухамедов Г.Э.¹, Кривцов А.О.¹, Гильманов Х.Х.²

¹*Казанский государственный университет, Казань*

²*ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск*

Segorova@rambler.ru

Микросферические алюмохромовые катализаторы широко применяются в России в технологиях дегидрирования изобутана и изопентана в кипящем слое. Эксплуатационные характеристики пропитных микросферических алюмохромовых катализаторов обуславливаются свойствами активной фазы и используемого носителя. Концентрация, состояние нанесенного хрома, количество промотора в активной фазе определяют выход олефинов и селективность каталитического действия. Структурная устойчивость катализаторов определяются физико-механическими характеристиками микрогранул алюмооксидного носителя, стабильностью его пористой структуры, фазового состава в высокотемпературных условиях эксплуатации.

Проведено исследование структурных и физико-механических характеристик микросферического бемитного носителя, полученного двухстадийной перекристаллизацией гиббсита в объеме гранул технического тригидрата алюминия размером более 40 мкм. На первом этапе проводится термическая обработка и дегидратация гиббсита до бемита и χ -Al₂O₃ в мягких, близких к равновесным условиям, что позволяет сохранить форму микрогранул с минимальным изменением их прочности. В ходе гидротермальной обработки осуществляется гидратация χ -Al₂O₃ в бемит в условиях, способствующих сохранению целостности микрогранул. Частичное растворение внешней поверхности кристаллитов оксида и гидроксида алюминия и диффузия образующихся гидроксокомплексов алюминия в область межкристаллитных контактов бемита обуславливают формирование новых кристаллизационных связей между частицами гидроксида и повышение прочности микрогранул.

Показано, что частицы бемита, синтезированные в гидротермальных условиях при 195-200 °С представляют собой мезопористые кристаллы блочного строения, образованные кристаллитами с размерами от 20 до 80 нм. Кристаллизация из χ -Al₂O₃

фазы гиббсита в количестве до 15 мас. % препятствует образованию высокопрочных гранул носителя. Выявлена корреляция между изменением содержания и размеров ОКР бемита и величиной удельной поверхности микросферического бемитного носителя.

Установлено, что формирование крупных кристаллитов бемита со средним размером ОКР 45-50 нм определяет низкую кислотность носителя со структурой γ - Al_2O_3 и алюмохромового катализатора, а также минимальное количество сильных кислотных центров и селективность по изобутилену в реакции дегидрирования изобутана до 90 %.

Изучены закономерности формирования активной фазы микросферического алюмохромового катализатора при нанесении на полученный носитель оксидов хрома и калия, обеспечивающей в процессе дегидрирования изобутана максимальный выход изобутилена и минимальный выход продуктов крекинга. Синтезировали катализаторы с фиксированными значениями поверхностных концентраций атомов хрома (N_{Cr}) в интервале от 6,5 до 13,5 ат/нм², когда формируется преимущественно фаза Cr_2O_3 в кластерах, рентгеноаморфном или микрокристаллическом состояниях с большой долей высокоактивных центров дегидрирования. Содержание K_2O варьировали от 0,5 до 3,5 мас. %. В принятых интервалах концентраций оксидов хрома (III) и калия выход изобутилена определяется атомным отношением $N_{\text{Cr}}/N_{\text{K}}$ при заданной поверхностной концентрации атомов хрома и концентрацией ионов Cr^{6+} растворимого типа в составе хроматов калия. Наибольший выход изобутилена достигается при концентрации атомов хрома 9 ат/нм² в интервале отношений $N_{\text{Cr}}/N_{\text{K}}=4,0-4,7$ ат/ат, обуславливающих формирование оптимального количества фазы хроматов калия при содержании ионов Cr^{6+} раств до 2,2-2,4 мас. %.

Селективность в исследованных катализаторах определяется их крекирующей активностью, на которую существенное влияние оказывает концентрация ионов Cr^{6+} связанного типа, входящих в состав закрепленных на поверхности алюмооксидного носителя хроматов алюминия. При содержании последних от 1,0 до 1,2 мас. % отмечается минимальный выход продуктов крекинга C_1 - C_3 углеводородов (до 3,7-4,7 мас. %), что достигается при концентрациях оксида калия 2,0-2,5 мас. % при значениях $N_{\text{Cr}}/N_{\text{K}} = 2,9-4,8$ ат/ат.

Увеличение содержания K_2O в катализаторах до 3,0-3,5 мас. % приводит к значительному снижению дегидрирующей активности образцов и конверсии изобутана, что свидетельствует о дезактивации активных центров вследствие экранирования соединениями калия.

УД₁₀-III-17

**СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ**

Ильясов И.Р., Егорова С.Р., Назаров М.В., Ласкин А.И., Ламберов А.А.

Казанский государственный университет, Казань

E-mail: ilildar@yandex.ru

Основными недостатками монометаллических нанесенных палладиевых катализаторов гидрирования является низкая селективность за счет протекания реакций глубокого гидрирования непредельных углеводородов на поверхности электронно-ненасыщенных частиц палладия и побочных реакций олигомеризации на кислотных центрах оксида алюминия, дезактивирующих катализатор. Кроме того, данные каталитические системы характеризуются непродолжительным сроком эксплуатации, за счет уменьшения дисперсности активного компонента в ходе высокотемпературных окислительных регенераций катализатора. Введение промотирующих добавок, влияющих на электронные и геометрические характеристики палладия, позволяет регулировать селективность гидрирования, увеличить прочность связывания активного компонента с носителем с уменьшением его агломерации. Оптимизация силы поверхностных кислотно-основных центров носителя способна увеличить межрегенерационный период работы катализатора.

В задачу данной работы входило изучение влияния природы исходного соединения палладия, концентрации активного компонента, промотирования кобальтом, мольного соотношения палладия и кобальта, фазового состава носителя на физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства катализаторов.

В качестве носителя предложено использование δ -Al₂O₃, характеризующийся низкой концентрацией кислотных центров, что обеспечивает его низкую олигомеризующую способность непредельных соединений.

Согласно результатам каталитических испытаний, просвечивающий электронной микроскопии (рис. 1) и ИК-спектроскопии адсорбированного СО (рис. 2) в непромотированных палладиевых катализаторах синтезированных с использованием ацетилацетанатного комплекса восстановленные частицы активного компонента со средним диаметром 11 нм характеризуются наличием дефектных центров, таких как

координационно-ненасыщенные атомы палладия расположенных на ребрах, поверхностных ступеньках и вершинах кристаллитов металла, что обуславливает гидрирование 1,3-бутадиена в количестве до 1 % масс.

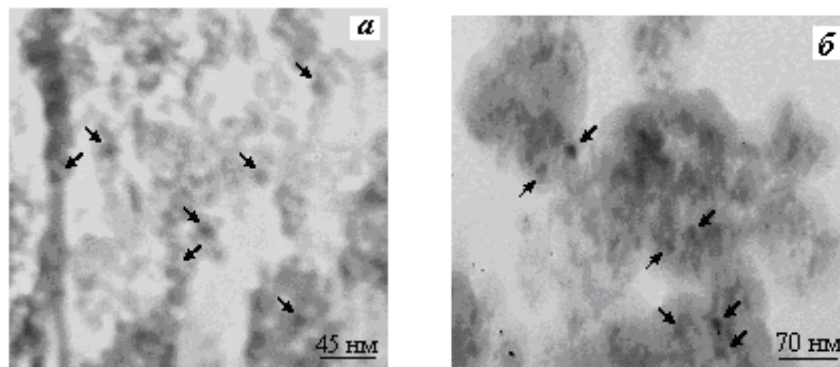


Рисунок 1. Фотографии ПЭМ катализаторов: а – Pd/δ-Al₂O₃, б - Co-Pd/δ- Al₂O₃

Для увеличения селективности превращения винилацетилена в 1,3-бутадиен были синтезированы промотированные кобальтом катализаторы, с различным отношением кобальт палладий 0,5 - 3 : 1. На образце с мольным соотношением палладия и кобальта 1 : 1 при 100 % конверсии винилацетилена селективность по 1,3-бутадиену составляет 61,3 %.

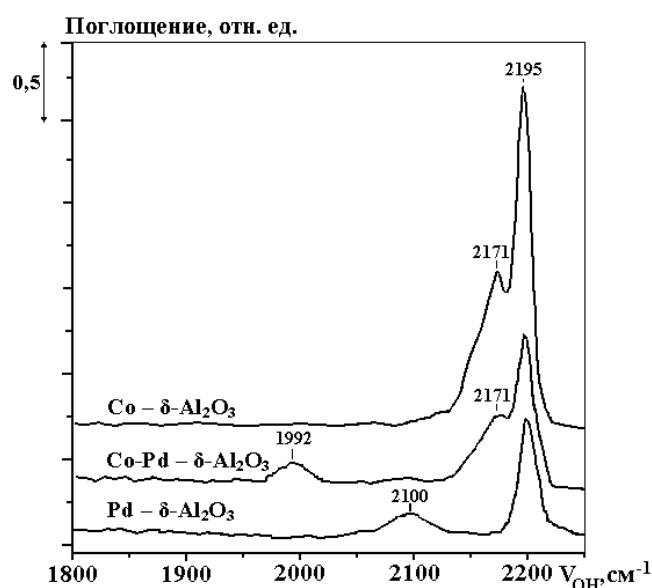


Рисунок 2. ИК-спектры адсорбированного СО Pd/δ- Al₂O₃, Co-Pd/δ- Al₂O₃ и Co/δ- Al₂O₃ катализаторов

Введение в состав катализатора кобальта обуславливает увеличение среднего диаметра частиц палладия с 11 до 14 нм (рис 1) и формированию частиц палладия в нулевой степени окисления (рис 2), характеризующихся наличием хорошо окристаллизованной грани металла (111), что приводит к повышению селективности по 1,3-бутадиену при гидрировании винилацетилена.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абасов С.И.	41	Дроздов В.А.	39, 55, 65, 67, 73
Аббасов Я.А.	100	Дубникова И.Л.	90
Абдамбаев Д.	146	Егорова С.Р.	152, 154
Азизов А.Г.	92	Ёлшин А.И.	63
Аладышев А.М.	88	Ечевская Л.Г.	82, 85, 89, 96
Алиев А.М.	147	Ечевский Г.В.	29, 75
Алиев Р.Р.	31, 51, 63	Жармагамбетова А.К.	146
Алиева Р.В.	92	Жигач А.Н.	10
Анаников В.П.	9	Жидомиров Г.М.	117
Арбузов А.Б.	39, 65, 73	Жижина Е.Г.	127
Ахвердиев Р.Б.	100	Зайковский В.И.	125
Ахмадулина Н.С.	13	Зарбалиев Р.Р.	100
Ахметов С.А.	77, 78	Затолюкина Е.В.	37, 45
Бабаева Ф.А.	41	Захаров В.А.	25, 82, 85, 87, 89, 96, 111
Бабенко В.П.	128	Ибрагимов Х.Дж.	120
Бакланова О.Н.	55, 67	Иванченко Н.М.	136
Барабанов А.А.	96	Изаак Т.И.	130
Бекк И.Э.	11	Илолов А.М.	122
Бекмухамедов Г.Э.	152	Ильясов И.Р.	154
Белов Г.П.	94	Исаева Е.С.	41
Белова М.В.	103	Исиченко И.В.	61
Белопухов Е.А.	43	Исмаилов Э.Г.	92, 100
Белый А.С.	33, 37, 43, 45	Исмаилов Э.Г.	41
Бельская О.Б.	125	Кадирбеков К.А.	47
Бочарова В.В.	119, 123	Казаков М.О.	39
Бравая Н.М.	80	Казанцев К.В.	37
Бревнов П.Н.	83	Калбалиева Э.С.	92
Буднева А.А.	59	Каприелова К.М.	49
Букатов Г.Д.	82, 96	Караева Э.М.	92
Булучевская Л.А.	57	Касумзаде А.Ю.	147
Булучевский Е.А.	65	Кацман Е.А.	107
Бухаркина Т.В.	134, 140, 142	Киллерман Д.Г.	132
Бухтияров В.И.	11	Кириянов Д.И.	37, 43, 45
Буянов Р.А.	69	Киселева Е.В.	109
Быков М.В.	103	Киселева Т.П.	51
Ванина М.П.	87	Клямкина А.Н.	88
Варгафтик М.Н.	13	Когай Т.И.	137
Васильева Н.А.	69	Козицына Н.Ю.	13
Вержичинская С.В.	140, 142	Комова О.В.	132
Вильмс А.И.	94, 119, 123	Конуспаев С.Р.	47
Водянкина О.В.	130	Кочубей Д.И.	128
Гаврилов Ю.А.	61, 109	Крайкивский П.Б.	119, 123
Гизетдинова А.Ф.	51	Краснов А.В.	75
Гильманов Х.Х.	152	Крашенинников В.Г.	10, 90, 105
Глоризов И.П.	117	Кривцов А.О.	152
Горянская Н.И.	45	Кувшинова М.А.	142
Гринев В.Г.	90, 105, 109	Кудинова О.И.	90
Губайдулина О.В.	103	Кудря Е.Н.	73
Гуляева Т.И.	55, 65, 67, 73, 125	Кузнецов Б.Н.	23, 136, 137, 144
Данилова И.Г.	59	Кузнецов С.П.	109
Джанибеков Н.Ф.	100	Кузнецова С.А.	144
Дигуров Н.Г.	134	Курохтина А.А.	138
Дмитриев Д.В.	107	Лавренев А.В.	17, 39, 55, 65, 67, 73
Доронин В.П.	35, 53, 57	Ладыгина Т.А.	10, 90, 105
Дрозд Н.Н.	144	Ламберов А.А.	152, 154

Ларина Т.В.	125	Сигаева С.С.	71
Ласкин А.И.	154	Силкина Е.Н.	61, 109
Левданский А.В.	144	Симагина В.И.	132
Лейпунский И.О.	10	Скорплюк А.А.	55, 73
Леонтьева Н.Н.	55, 125	Скудин В.В.	134
Липин П.В.	35	Смоликов М.Д.	37, 43, 45
Лисицын А.С.	49	Сорокина Т.П.	53, 57
Лисичкин Г.В.	15	Старцев А.Н.	21
Лихолобов В.А.	7, 39, 55, 67, 71, 125	Старчак Е.Е.	105
Макаров М.Е.	140	Стрельцов С.Г.	134
Мамедова У.А.	147	Сугурбекова Г.К.	146
Мамонтов Г.В.	130	Сулейманов Ш.Ш.	41
Мартьянова Г.С.	41, 100	Суслов Д.С.	103
Матвеев Д.А.	119, 123	Тайбан Е.Н.	132
Матковский П.Е.	98	Талзи Е.П.	19
Мацько М.А.	82, 85, 87, 89, 96	Тальшинский Р.М.	122
Меджидова С.М.	147	Ткач В.С.	103
Мешкова И.Н.	10, 109	Трегубов А.А.	85
Микенас Т.Б.	85, 87	Тренихин М.В.	39
Микова Н.М.	23, 136	Третьяков В.Ф.	122
Минина Н.Е.	107	Трифоновна М.В.	142
Мифтахова Н.Т.	144	Уваров Н.Ф.	69
Михайлова М.С.	65	Уржунцев Г.А.	75
Михаленко И.И.	149	Ушакова Т.М.	10, 105
Моисеев И.И.	13	Флид В.Р.	107
Муромцев И.В.	73	Цветкова В.И.	88
Назаров М.В.	154	Целютина М.И.	51
Недорезова П.М.	88	Цырульников П.Г.	71
Нефедов С.Е.	13	Чапурина А.В.	88
Нецкина О.В.	132	Черкашина Н.В.	13
Низовский А.И.	125	Чесноков Н.В.	23, 136
Никитин В.Е.	85	Чиркова О.А.	55, 67
Николаева М.И.	87	Чумаченко Ю.А.	73
Новокшонова Л.А.	10, 83, 90, 105, 109	Чуркина В.Я.	98
Нурбаева Р.К.	47	Шамкина Н.А.	134
Овчинников И.И.	49	Шилина М.И.	117
Одяков В.Ф.	127	Шириязданов Р.Р.	77, 78
Озерова А.М.	132	Шклярчук Б.Ф.	88
Пай З.П.	113	Шмидт А.Ф.	115, 138
Панченко В.Н.	111	Шоманова Ж.К.	146
Паукштис Е.А.	59, 111	Шульмин Д.А.	134
Петров Э.С.	90	Шуляка С.Е.	140
Петровский С.К.	119, 123	Щеголихин А.Н.	109
Плаксин Г.В.	71	Эфрос И.Е.	107
Плетнева И.В.	61	Яковина О.А.	49
Посохова О.М.	51	Якушев И.А.	13
Потапенко О.В.	53, 57		
Пылинина А.И.	149		
Райская Е.А.	71		
Распопов Л.Н.	109		
Рафиева С.Р.	100		
Резниченко И.Д.	51		
Рустамов М.И.	41		
Сараев В.В.	94, 119, 123		
Сарсекова А.Т.	47		
Сарыджанов А.А.	147		
Седов И.В.	98		
Сеидов Н.М.	120		
Семиколенова Н.В.	89, 96, 111		
Сергеев С.А.	82		

АДРЕСА УЧАСТНИКОВ

АБАСОВ Сафа Ислам оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: safa.abasov@rambler.ru

АЛАДЫШЕВ Александр Михайлович
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: alalad@chph.ras.ru

АЛИЕВ Рамиз Рза оглы
ОАО “Всероссийский научно-исследовательский
институт по переработке нефти”
Москва, Авиамоторная, 6
111116, Москва
тел.: 495 361-26-80
факс: 495 361-26-80
e-mail: arr11@mail.ru

АНАНИКОВ Валентин Павлович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский проспект, 47
119991, Москва
e-mail: val@server.ioc.ac.ru

БАКЛАНОВА Ольга Николаевна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: baklanova@ihcp.oscsbras.ru

БАРАБАНОВ Артем Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: barabanov@catalysis.ru

БЕЗВОРОТНЫЙ Петр Владимирович
ООО ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез
ул. Промышленная, 84
614055, Пермь
тел.: 342 220 23 19
факс: 342 220 25 72
e-mail: Petr.Bezvorotnij@pnos.lukoil.com

БЕЛОПУХОВ Евгений Александрович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: eugebel@yandex.ru

БЕЛЫЙ Александр Сергеевич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru

БЕЛЬСКАЯ Ольга Борисовна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: obelska@ihcp.oscsbras.ru

БОРЕЙКО Наталья Павловна
ОАО “Нижнекамскнефтехим”
Нижнекамск
e-mail: boreykoNP@nknh.ru

БРАВВАЯ Наталья Михайловна
Институт проблем химической физики РАН
Проспект академика Семёнова Н.Н., д. 1
142432, Черноголовка
e-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru

БРЕВНОВ Петр Николаевич
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: lnov@chph.ras.ru

БУКАТОВ Геннадий Дмитриевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: bukatov@catalysis.ru

БУХАРКИНА Татьяна Владимировна
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева
Миусская площадь, дом 9
125047, Москва
тел.: 8-499-9788839
e-mail: htum@muctr.ru

БУХТИЯРОВ Валерий Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: vib@catalysis.ru

БУХТИЯРОВА Галина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 333 34 73
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: gav@catalysis.ru

ВАРГАФТИК Михаил Натанович
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31
117907, Москва
e-mail: wahr36@gmail.com

ВАСИЛЬЕВА Нелли Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: Nel@catalysis.ru

ВЕРЖИЧИНСКАЯ Светлана Владимировна
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Миусская площадь, дом 9
125047, Москва
тел.: 8-499-9788839
e-mail: lelleo@rambler.ru

ВИЛЬМС Алексей Иванович
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003, Иркутск
тел.: (3952) 201307
факс: (3952) 201307
e-mail: alexvilms@bk.ru

ВИНОКУРОВ Борис Владимирович
ОАО "Всероссийский научно-исследовательский
институт по переработке нефти"
Москва, Авиамоторная, 6
111116, Москва
тел.: 495 361-26-80
факс: 495 361-26-80
e-mail: arr11@mail.ru

ГОРЯНСКАЯ Наталья Ивановна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: talicon@mail.ru

ДАНИЛОВА Ирина Геннадьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: danig@catalysis.nsk.su

ДЕМИН Эдуард Александрович
ФГОУДПО «Дзержинский институт полготовки
и переквалификации кадров»
ул. Петрищева, д. 2
606029, Дзержинск
тел.: (8313) 34-56-07
e-mail: info@dippk.ru

ДЖАНИБЕКОВ Назил Фазильевич
Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана
пр. Г. Джавида, 29
AZ1143, Баку
Азербайджан
тел.: (99412) 439-91-95
факс: (99412) 510-85-93
e-mail: spinel@azeurotel.com

ДОРОНИН Владимир Павлович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru

ДРОЗДОВ Владимир Анисимович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru

ДУБНИКОВА Ирина Леонидовна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: ild@chph.ras.ru

ЕГОРОВА Светлана Робертовна

Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, д. 18
420008, Казань
тел.: (843) 292-69-77
факс: (843) 292-44-48
e-mail: Segorova@rambler.ru

ЕЧЕВСКАЯ Людмила Геннадьевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: echev@catalysis.ru

ЕЧЕВСКИЙ Геннадий Викторович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: egv@catalysis.ru

ЖАРМАГАМБЕТОВА Алима Кайнекеевна

Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
ул. Кунаева, 142
050000, Алматы
Казахстан
тел.: +7(727) 2915722
факс: +7(727) 2915722
e-mail: zalima@mail.ru

ЖИЖИНА Елена Георгиевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: zhizh@catalysis.ru

ЗАХАРОВ Владимир Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: zva@catalysis.ru

ИБРАГИМОВ Хикмет Джамал оглы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
пр. Ходжалы, 30
Az1025, Баку
Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: hikmet.ibragimov@yahoo.com

ИЛЬЯСОВ Ильдар Равилевич

Казанский государственный университет
ул. Кремлевская, д. 18
420008, Казань
тел.: (843) 292-69-77
факс: (843) 292-44-48
e-mail: ilildar@yandex.ru

ИСМАИЛОВ Этибар Гумбат

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной
Академии Наук Азербайджана
пр. Ходжалы, 30
Az1025, Баку
Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: spinel@azeurotel.com

КАЛБАЛИЕВА Эльнара Сохбат гызы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
пр. Ходжалы, 30
Az1025, Баку
Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: e_lnara@mail.ru

КАПРИЕЛОВА Ксения Михайловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: ignateva@catalysis.ru

КЛЯМКИНА Алла Нисоновна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: klyamkina@mail.ru

КОВАЛЕВА Наталья Юрьевна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: kovaleva@chph.ras.ru

КОЧУБЕЙ Дмитрий Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: kochubey@catalysis.ru

КРАЙКИВСКИЙ Петр Богданович

Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003, Иркутск
тел.: (3952) 201307
факс: (3952) 201307
e-mail: peter10@list.ru

КУДИНОВА Ольга Ивановна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Косыгина, 4
119991, Москва
e-mail: inov@chph.ras.ru

КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич

Институт химии и химической
технологии СО РАН
ул. К. Маркса, 42
660049, Красноярск
тел.: +7(391-2) 27-38-31
факс: +7(391-2) 23-86-58
e-mail: bnk@icct.ru

КУЗНЕЦОВА Галина Ивановна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: gik@catalysis.ru

КУЗНЕЦОВА Светлана Алексеевна

Институт химии и химической
технологии СО РАН
ул. К. Маркса, 42
660049, Красноярск
тел.: +7(391-2) 27-38-31
факс: +7(391-2) 23-86-58
e-mail: bnk@icct.ru

КУРОХТИНА Анна Аркадьевна

Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003, Иркутск
тел.: (3952) 201307
факс: (3952) 201307
e-mail: kurokhtina@chem.isu.ru

ЛАВРЕНОВ Александр Валентинович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: lavr@ihcp.oscsbras.ru

ЛИСИЧКИН Георгий Васильевич

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
199991, Москва
e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: val@ihcp.oscsbras.ru

МАМОНТОВ Григорий Владимирович

Томский государственный университет
пр. Ленина, 36
634050, Томск
e-mail: GrigoriyMamontov@mail.ru

МАЦЬКО Михаил Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: Matsko@catalysis.ru

МЕШКОВА Ирина Николаевна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: meshkova.in@yandex.ru

МИКЕНАС Татьяна Борисовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: mikenas@catalysis.ru

МИХАЙЛОВА Марина Сергеевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: rina@ihcp.oscsbras.ru

НЕДОРЕЗОВА Полина Михайловна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: pned@center.chph.ras.ru

НИКИТИН Валентин Евгеньевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: nve48@mail.ru

НИКИТИНА Анжелика Владимировна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: dvk@ihcp.oscsbras.ru

НОВОКШОЛОВА Людмила Александровна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Косыгина, 4
119991, Москва
e-mail: lnov@chph.ras.ru

ПОСОХОВА Ольга Михайловна

ОАО “Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза”
665830, Ангарск, Иркутская обл.
тел.: 8(3955)577932
факс: (3955)527545
e-mail: BaradulinaIK@anhk.rosneft.ru

ПАЙ Зинаида Петровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: zpai@catalysis.ru

ПАНЧЕНКО Валентина Николаевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: Panchenko@catalysis.ru

ПАРЕНАГО Олег Павлович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр-т, 29
119071, Москва
тел.: (495) 955 42 71
e-mail: parenago@ips.ac.ru

ПАРЕНАГО Ольга Олеговна

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31
117907, Москва
e-mail: oparenago@scf-tp.ru

ПАРСЕГОВ Сергей Георгиевич

ГК “Российская Корпорация Нанотехнологий”
117420, Москва,
ул. Наметкина, 12А
Тел.: +7 (495) 542 44 44 (доб. 1436)
Факс: +7 (495) 542 4434
e-mail: Sergey.Parsegov@rusnano.com

ПОТАПЕНКО Олег Валерьевич

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru

ПЫЛИНИНА Анна Ивановна
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая д 6
117198, Москва
e-mail: pylinina@list.ru

РЕЗНИЧЕНКО Ирина Дмитриевна
ОАО "Ангарская нефтехимическая компания"
665830, Ангарск, Иркутская обл.
тел.: 395 5 57-70-41
факс: 395 5 57-65-85
e-mail: ReznichenkoID@anhk.rosneft.ru

РУСИНЕК Ольга Тимофеевна
Байкальский музей
Иркутского научного центра СО РАН
664520, Иркутская обл., пос. Листвянка
ул. Академическая, 1
тел.: (395 2) 42 74 34
e-mail: rusinek@isc.irk.ru

САРАЕВ Виталий Васильевич
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003, Иркутск
тел.: (3952) 201307
факс: (3952) 201307
e-mail: saraev@admin.isu.ru

Сарыджанов Алишах Али
Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева
Национальной Академии наук Азербайджана
пр. Г. Джавида, 29
AZ1143, Баку
Азербайджан
тел.: (99412) 439-91-95
факс: (99412) 510-85-93
e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

СЕДОВ Игорь Владимирович
Институт проблем химической физики РАН
Проспект академика Семёнова Н.Н., д. 1
142432, Черноголовка
e-mail: isedov@icp.ac.ru

СЕЙДОВ Надир МирИбрагим
Отделение химических наук
Национальной Академии наук Азербайджана
ул. Истиглалият, 10
AZ 1001, Баку
Азербайджан
тел.: +(99412) 4921556
факс: +(99412) 4927581
e-mail: keb-chemistry@rambler.ru

СЕМИКОЛЕНОВА Нина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: nvsemiko@catalysis.ru

СИГАЕВА Светлана Сергеевна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: s_in_cube@mail.ru

СИЛКИНА Екатерина
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Косыгина, 4
119991, Москва
e-mail: kate.silkina@ya.ru

СИМАГИНА Валентина Ильинична
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
e-mail: Simagina@catalysis.ru

СКУДИН Валерий Всеволодович
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Миусская площадь, дом 9
125047, Москва
тел.: 8-499-9788839
e-mail: skulin51@rambler, skudin@muctr.ru

СМОЛИКОВ Михаил Дмитриевич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

СОРОКИНА Татьяна Павловна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru

СПИРИДОНОВ Алексей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 326-97-15
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: spiridonov@catalysis.ru

СТАРЦЕВ Анатолий Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: startsev@catalysis.nsk.su

СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: star@catalysis.ru

СУГУРБЕКОВА Гульнара Калменовна
Таразский государственный университет
им. М.Х. Дулати
ул. Толе би, 60
080012, Тараз
Казахстан
тел.: +7(7262) 453664
факс: +7(7262)432402
e-mail: gulnar-sugur@yandex.ru

СУСЛОВ Дмитрий Сергеевич
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003, Иркутск
тел.: (3952) 201307
факс: (3952) 201307
e-mail: suslov@bk.ru

ТАЛЗИ Евгений Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: talsi@catalysis.ru

ТКАЧ Виталий Сергеевич
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003, Иркутск
тел.: (3952) 201307
факс: (3952) 201307
e-mail: tkach@chem.isu.ru

ТОЛКАЧЕВ Николай Николаевич
ГК "Российская Корпорация Нанотехнологий"
117420, Москва,
ул. Наметкина, 12А
Тел.: +7 (495) 542 44 44 (доб. 1436)
Факс: +7 (495) 542 4434
e-mail: Nikolay.Tolkachev@rusnano.com

ТРЕСКОВ Виталий Анатольевич
ООО ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез
ул. Промышленная, 84
614055, Пермь
тел.: 342 220 23 19
факс: 342 220 25 72
e-mail: Petr.Bezvorotnij@pnos.lukoil.com

ТРЕТЬЯКОВ Валентин Филиппович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр-т, 29
119071, Москва
тел.: (495) 955 42 71
e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

УРЖУНЦЕВ Глеб Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: urg@ngs.ru

УШАКОВА Татьяна Михайловна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: tatiana567@mail.ru

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджид
Национальная Академия Наук Азербайджана
ул. Истиглалят, 10
AZ 1001, Баку
Азербайджан
тел.: + (99412) 4926455
e-mail: eb-chemistry@rambler.ru

ФЛИД Виталий Рафаилович
Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М.В. Ломоносова
проспект Вернадского, 86
119571, Москва
тел.: (495)434-8141
факс: (495)434-8711
e-mail: vitality-flid@yandex.ru

ЦВЕТКОВА Валентина Ивановна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991, Москва
тел.: (495) 939 72 78
факс: (495)1378284
e-mail: polned@mail.ru

ЧЕСНОКОВ Николай Васильевич

Институт химии и химической
технологии СО РАН
ул. К. Маркса, 42
660049, Красноярск
тел.: +7(391-2) 27-38-31
факс: +7(391-2) 23-86-58
e-mail: cnv@icct.ru

ЧИРКОВА Ольга Алексеевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: chirkova@ihcp.oscsbras.ru

ЧУМАЧЕНКО Юлия Александровна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
ул. Нефтезаводская, 54
644040, Омск
тел.: +7(381-2) 67-04-50
факс: +7(381-2) 64-61-56
e-mail: juliana@ihcp.oscsbras.ru

ШИЛИНА Марина Ильинична

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
199991, Москва
e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

ШИРИЯЗДАНОВ Ришат Рифкатович

Уфимский государственный нефтяной
технический университет
ул. Космонавтов, 1
450062, Уфа
e-mail: petroleum9@bk.ru

ШМИДТ Александр Федорович

Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003, Иркутск
тел.: (3952) 201307
факс: (3952) 201307
e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

ШОМАНОВА Жанна Кайроллиновна

Павлодарский государственный
педагогический институт
ул. Торайгырова, 29
140000, Павлодар
Казахстан
тел.: +7(7182)510508
факс: +7(7182)552476
e-mail: zshoman@yandex.ru

ЮДИНА Тамара Дмитриевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090, Новосибирск
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: yutd@catalysis.ru

СОДЕРЖАНИЕ

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ	5
КЛ-1 Лихолобов В.А. РАЗВИТИЕ ИДЕОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЁННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ЗАКРЕПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА	7
КЛ-2 Анаников В.П. ГОМОГЕННЫЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД И УГЛЕРОД-ГЕТЕРОАТОМ	9
КЛ-3 <u>Новокшонова Л.А.</u> , Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Ладыгина Т.А., Лейпунский И.О., Жигач А.Н. ИММОБИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ	10
КЛ-4 <u>Бухтияров В.И.</u> , Бекк И.Э. КАТАЛИЗАТОРЫ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ	11
КЛ-5 <u>Варгафтик М.Н.</u> , Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Ахмадуллина Н.С., Черкашина Н.В., Якушев И.А., Моисеев И.И. ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ – ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ К КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ МАТЕРИАЛАМ	13
КЛ-6 Лисичкин Г.В. ПРИВИТЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	15
КЛ-7 Лавренов А.В. НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ NiO/B₂O₃-Al₂O₃: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	17
КЛ-8 Талзи Е.П. АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА, ВАНАДИЯ И ХРОМА	19
КЛ-9 Старцев А.Н. КОНЦЕПЦИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛИЗА СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ	21
КЛ-10 <u>Чесноков Н.В.</u> , Микова Н.М., Кузнецов Б.Н. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖЕК ИЗ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	23

КЛ-11 Захаров В.А	
ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК АКТИВНЫЕ	
ИНТЕРМЕДИАТЫ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ	25

Секция I. Катализ в процессах переработки углеводородного сырья

УД₂₀-I-1 Ечевский Г.В.	
НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА	
И АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ	29

УД₂₀-I-2 Алиев Р.Р.	
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ	
КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	31

УД₂₀-I-3 Белый А.С.	
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ	
КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	33

УД₂₀-I-4 Доронин В.П., Липин П.В.	
ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ	
Н-ГЕКСАДЕКАНА С ДЕКАЛИНОМ И КУМОЛОМ НА	
БИЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КРЕКИНГА	35

УД₂₀-I-5 Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Затолокина Е.В.,	
Казанцев К.В., Белый А.С.	
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pt КАТАЛИЗАТОРОВ	
ИЗОМЕРИЗАЦИИ C₅ И C₆ АЛКАНОВ	37

УД₂₀-I-6 Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Казаков М.О.,	
Лавренов А.В., Лихолобов В.А.	
ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМОХЛОРИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА	
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ IN SITU: КИНЕТИКА	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ И	
ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ЖИДКОГО i-C₄H₁₀.....	39

УД₂₀-I-7 Рустамов М.И., Бабаева Ф.А., Исаева Е.С., Мартынова Г.С.,	
Сулейманов Ш.Ш., Исмаилов Э.Г., Абасов С.И.	
РОЛЬ СВЯЗАННОГО КИСЛОРОДА В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНА	
В БЕНЗОЛ И ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПАНОМ	
НА БИМЕТАЛЛАЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	41

УД₁₀-I-1 Белопухов Е.А., Белый А.С., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д.	
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/N-МОРДЕНИТ	43

УД₁₀-I-2 Горянская Н.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И.,	
Смоликов М.Д., Белый А.С.	
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ	
ЭРИОНИТА И ФЕРРЬЕРИТА ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО	
ГИДРОКРЕКИНГА N-АЛКАНОВ В СМЕСИ С ИЗОГЕКСАНАМИ.....	45

УД₁₀-I-3 <u>Кади́рбеков К.А.</u> , Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ДЛИННОЦЕПНЫХ α-ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА	47
УД₁₀-I-4 <u>Каприелова К.М.</u> , Овчинников И.И., Яковина О.А., Лисицын А.С. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ДИСПЕРСНОСТЬЮ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ПО ЗЕРНУ НОСИТЕЛЯ	49
УД₁₀-I-5 <u>Посохова О.М.</u> , Целютина М.И., Резниченко И.Д., Алиев Р.Р., Киселева Т.П., Гизетдинова А.Ф. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ	51
УД₁₀-I-6 <u>Потапенко О.В.</u> , Доронин В.П., Сорокина Т.П. ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА	53
УД₁₀-I-7 <u>Чиркова О.А.</u> , Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Скорплюк А.А., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β-NiMoO₄ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКА МАССИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	55
УД₁₀-I-8 <u>Сорокина Т.П.</u> , Булчевская Л.А., Потапенко О.В., Доронин В.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОРФИРИНОВ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ КРЕКИНГА	57
УД₁₀-I-9 <u>Данилова И.Г.</u> , Буднева А.А., Паукштис Е.А. ПРИРОДА СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТОВ В СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ	59
УД₁₀-I-10 Силкина Е.Н., Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Исиченко И.В. РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	61
УД₁₀-I-11 <u>Ёлшин А.И.</u> , Алиев Р.Р. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ	63
УД₁₀-I-12 <u>Михайлова М.С.</u> , Лавренов А.В., Булчевский Е.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. СИНТЕЗ, ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ NiO-Re₂O₇/V₂O₅-Al₂O₃ КАК КАТАЛИЗАТОРА ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА	65
УД₁₀-I-13 <u>Бакланова О.Н.</u> , Лавренов А.В., Лихолобов В.А., Чиркова О.А., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНЕСЕННОГО ЦИНКАЦЕТАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	67

УД ₁₀ -I-14 <u>Васильева Н.А.</u> , Уваров Н.Ф., Буянов Р.А. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ MgO И ГЕНЕРАЦИЯ РАДИКАЛОВ НА MgO ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	69
УД ₁₀ -I-15 <u>Сигаева С.С.</u> , Райская Е.А., Плаксин Г.В., Цырульников П.Г., Лихолобов В.А. ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СУБОКИСЛИТЕЛЬНОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА ФЕХРАЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	71
УД ₁₀ -I-16 <u>Чумаченко Ю.А.</u> , Скорплюк А.А., Лавренов А.В., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Кудря Е.Н. СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ Pt/γ-Al₂O₃ И Pt/V₂O₃-Al₂O₃ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА	73
УД ₁₀ -I-17 <u>Уржунцев Г.А.</u> , Краснов А.В., Ечевский Г.В. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ	75
УД ₁₀ -I-18 <u>Шириязданов Р.Р.</u> , Ахметов С.А. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ НА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СУПЕРКИСЛОТЕ	77
УД ₁₀ -I-19 <u>Шириязданов Р.Р.</u> , Ахметов С.А. АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ WO₃/ZrO₂ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ	78
 Секция II. Каталитическая полимеризация олефинов	
УД ₂₀ -II-1 <u>Бравая Н.М.</u> ВЛИЯНИЕ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА И ГЕКСЕНА-1 НА СИСТЕМАХ бис[N-(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН)-2,3,5,6- ТЕТРАФТОРФЕНИЛАНИЛИНАТО]M (IV) ДИХЛОРИД/MAO (M = Ti, Zr)	80
УД ₂₀ -II-2 <u>Букатов Г.Д.</u> , Сергеев С.А., Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Мацько М.А. ТИТАНМАГНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ЭФФЕКТ ДОНОРОВ	82
УД ₂₀ -II-3 <u>Бревнов П.Н.</u> , Новокшонова Л.А. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА СЛОИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КАК МЕТОД СИНТЕЗА НАНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ	83
УД ₂₀ -II-4 <u>Микенас Т.Б.</u> , Захаров В.А., Никитин В.Е., Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Трегубов А.А. НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ ТИТАН- МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА	85

УД ₂₀ -II-5	Ечевская Л.Г., <u>Мацько М.А.</u> , Микенас Т.Б., Ванина М.П., Николаева М.И., Захаров В.А. ИЗУЧЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ И КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИОЛЕФИНОВ.....	87
УД ₂₀ -II-6	<u>Недорезова П.М.</u> , Чапурина А.В., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярчук Б.Ф. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА С ВЫСШИМИ α-ОЛЕФИНАМИ В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗСПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	88
УД ₁₀ -II-1	<u>Семиколенова Н.В.</u> , Мацько М.А., Ечевская Л.Г., Захаров В.А. ГОМОГЕННЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ.....	89
УД ₁₀ -II-2	<u>Кудинова О.И.</u> , Крашенинников В.Г., Гринев В.Г., Дубникова И.Л., Ладыгина Т.А., Петров Э.С., Новокшонова Л.А. СИНТЕЗ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИБУТЕНА-1 НА Ti-Mg – КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ОКСИДАМИ ФОСФИНОВ.....	90
УД ₁₀ -II-3	<u>Калбалиева Э.С.</u> , Алиева Р.В., Азизов А.Г., Исмаилов Э.Г., Караева Э.М. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕН/ГЕКСЕН-1 НА НОВЫХ Ti-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ	92
УД ₁₀ -II-4	<u>Вильмс А.И.</u> , Белов Г.П., Сараев В.В. ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ НА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ОДНОВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ	94
УД ₁₀ -II-5	<u>Барабанов А.А.</u> , Букаатов Г.Д., Захаров В.А., Семиколенова Н.В., Ечевская Л.Г., Мацько М.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ.....	96
УД ₁₀ -II-6	<u>Седов И.В.</u> , Чуркина В.Я., Матковский П.Е. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ α-ОЛЕФИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (C₅H₅)₄Zr – МАО	98
УД ₁₀ -II-7	Джанибеков Н.Ф., Рафиева С.Р., Аббасов Я.А., Мартынова Г.С., Зарбалиев Р.Р., Ахвердиев Р.Б., <u>Исмаилов Э.Г.</u> ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА МОРДЕНИТЕ ДИТИОФОСФАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Co(II) И Ni(II)	100
УД ₁₀ -II-8	<u>Суслов Д.С.</u> , Губайдулина О.В., Быков М.В., Белова М.В., Ткач В.С. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ В СОЧЕТАНИИ С ЭФИРАТОМ ТРИФТОРИДА БОРА	103

УД₁₀-II-9 <u>Ушакова Т.М.</u> , Гринев В.Г., Ладыгина Т.А., Крашенинников В.Г., Старчак Е.Е., Новокшонова Л.А. ОСОБЕННОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И α-ОЛЕФИНОВ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	105
УД₁₀-II-10 <u>Флид В.Р.</u> , Дмитриев Д.В., Эфрос И.Е., Кацман Е.А., Минина Н.Е. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ НОРБОРНАДИЕНА	107
УД₁₀-II-11 <u>Мешкова И.Н.</u> , Киселева Е.В., Гринев В.Г., Распопов Л.Н., Кузнецов С.П., Щеголихин А.Н., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Новокшонова Л.А. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА (ПРОПИЛЕНА) С ЗАМЕЩЕННЫМ НОРБОРНОМ	109
УД₁₀-II-12 <u>Панченко В.Н.</u> , Захаров В.А., Семиколенова Н.В., Паукштис Е.А. НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНОЦЕНА С НОСИТЕЛЕМ И ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ЛКЦ НОСИТЕЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	111
 Секция III. Металлокомплексный катализ	
УД₂₀-III-1 <u>Пай З.П.</u> СИНТЕЗ ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО, В ТОМ ЧИСЛЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ	113
УД₂₀-III-2 <u>Шмидт А.Ф.</u> ПРОБЛЕМЫ РАЗЛИЧЕНИЯ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИЗА В РЕАКЦИЯХ С-С СОЧЕТАНИЯ	115
УД₂₀-III-3 <u>Шилина М.И.</u> , Глоризов И.П., Жидомиров Г.М. МЕТАТЕЗИС АЛКАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ АЛЮМИНИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ	117
УД₂₀-III-4 <u>Сараев В.В.</u> , Крайкивский П.Б., Матвеев Д.А., Бочарова В.В., Петровский С.К., Вильмс А.И. ПРЕВРАЩЕНИЕ 1,5-ЦИКЛООКТАДИЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Ni(COD)₂ / VF₃·OEt₂	119
УД₂₀-III-5 <u>Сеидов Н.М.</u> , Ибрагимов Х.Дж. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ПОЛУЧЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДА НА ИХ ОСНОВЕ	120
УД₂₀-III-6 <u>Третьяков В.Ф.</u> , Илолов А.М., Тальшинский Р.М. ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД	122

УД ₂₀ -III-7	<u>Крайкивский П.Б.</u> , Бочарова В.В., Петровский С.К., Вильмс А.И., Матвеев Д.А., Сараев В.В. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРИДНЫХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С P- И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ	123
УД ₁₀ -III-1	<u>Бельская О.Б.</u> , Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Зайковский В.И., Низовский А.И. Ларина Т.В., Лихолобов В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЯХ СЛОИСТОГО ТИПА	125
УД ₁₀ -III-2	<u>Жижина Е.Г.</u> , Одяков В.Ф. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ Mo-V-P ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ONE-ROT ПРОЦЕССОВ	127
УД ₁₀ -III-3	<u>Кочубей Д.И.</u> , Бабенко В.П. ПРИГОТОВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ЭКСФОЛИАЦИИ	128
УД ₁₀ -III-4	<u>Мамонтов Г.В.</u> , Изаак Т.И., Водянкина О.В. ДИЗАЙН АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ	130
УД ₁₀ -III-5	<u>Симагина В.И.</u> , Нецкина О.В., Комова О.В., Киллерман Д.Г., Тайбан Е.Н., Озерова А.М. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ВОССТАНОВЛЕННЫХ БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ, В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ХЛОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	132
УД ₁₀ -III-6	<u>Скудин В.В.</u> , Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Стрельцов С.Г., Шамкина Н.А., Шульмин Д.А. КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА	134
УД ₁₀ -III-7	<u>Чесноков Н.В.</u> , Микова Н.М., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИКСАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И ЦИНКА РАСТИТЕЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ	136
УД ₁₀ -III-8	Когай Т.И., <u>Кузнецов Б.Н.</u> ХИМИЧЕСКОЕ ЗАКРЕПЛЕНИЕ БЕТУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ	137
УД ₁₀ -III-9	<u>Курохтина А.А.</u> , Шмидт А.Ф. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ПРИРОДЫ СКОРОСТЬОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ СТАДИИ РЕАКЦИИ СУЗУКИ	138
УД ₁₀ -III-10	<u>Бухаркина Т.В.</u> , Вержичинская С.В., Макаров М.Е., Шуляка С.Е. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ГОМОГЕННОГО КОБАЛЬТМАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА	140

УД ₁₀ -III-11	Бухаркина Т.В., <u>Вержичинская С.В.</u> , Кувшинова М.А., Трифорова М.В. ОКИСЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ СИККАТИВОВ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА	142
УД ₁₀ -III-12	<u>Кузнецова С.А.</u> , Дрозд Н.Н., Мифтахова Н.Т., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ SO₃Na-ГРУППАМИ	144
УД ₁₀ -III-13	<u>Шоманова Ж.К.</u> , Жармагамбетова А.К., Сугурбекова Г.К., Абдамбаев Д. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	146
УД ₁₀ -III-14	Алиев А.М., <u>Сарыджанов А.А.</u> , Меджидова С.М., Касумзаде А.Ю., Мамедова У.А. КОНСТРУИРОВАНИЕ МЕТАЛЛЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА	147
УД ₁₀ -III-15	<u>Пылинина А.И.</u> , Михаленко И.И. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ АРГОНА КАК СПОСОБ АКТИВАЦИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ NASICON	149
УД ₁₀ -III-16	<u>Егорова С.Р.</u> , Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Кривцов А.О., Гильманов Х.Х. ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВООДНОРОДНОГО МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ И АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ	152
УД ₁₀ -III-17	<u>Ильясов И.Р.</u> , Егорова С.Р., Назаров М.В., Ласкин А.И., Ламберов А.А. СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ	154
	Авторский указатель	156
	Адреса участников	158
	Содержание	166

IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова
**«МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРОВ
И КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ
Ответственный редактор: д.х.н. В.А. Захаров

Составитель:	Л.Я. Старцева
Техническое редактирование:	Е.Л. Михайленко
Компьютерная обработка:	Ю.В. Климова
Компакт-диск:	А.А. Спиридонов

Подписано в печать 30.03.2010

Формат 60x84/8

Печ. л. 22,0

Заказ

Тираж 100

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа СО РАН
Просп. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск, 630090