



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

Школа молодых учёных

Новые каталитические процессы
глубокой переработки
углеводородного сырья и биомассы

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



13 - 15 НОЯБРЯ 2017 г.

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
Российский научный фонд

Школа молодых ученых

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

13-15 ноября 2017 г.

Новосибирск, Россия

Сборник тезисов

Новосибирск-2017

УДК 544.47
ББК Л54 + Л292
Н 766

Н 766 **Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Школа молодых ученых [Электронный ресурс]** : сборник тезисов докладов, 13-15 ноября 2017 г., Новосибирск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2017.
<http://www.catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2017/cat-proc-biomass-2017.pdf>
ISBN 978-5-906376-19-0

В надзаг.: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
Российский научный фонд*

Сборник тезисов включает тезисы пленарных лекций и устных докладов посвящённых новым каталитическим процессам глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы.

УДК 544.47
ББК Л54 + Л292

Организаторы

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Российский научный фонд



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА



Российский
научный
фонд

При поддержке:



ОМСКИЙ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ
ЗАВОД

Научная программа школы включает в себя пленарные лекции (40 минут) и устные доклады (15 минут).

Научный руководитель школы академик РАН Валентин Николаевич Пармон.

Официальный язык русский.



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

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-11

ТОПЛИВО ИЗ БИОМАССЫ: РЕАЛЬНОСТЬ, ПЕРСПЕКТИВЫ. РОЛЬ КАТАЛИЗА И БИОКАТАЛИЗА В ПОЛУЧЕНИИ БИОТОПЛИВА

Коваленко Г.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: galina@catalysis.ru

Современное состояние, а также проблемы и перспективы получения и использования биотоплива из биомассы как возобновляемого источника исходного сырья рассмотрены и проанализированы в данной лекции. Рассмотрены следующие типы биомассы: пищевая растительная биомасса (зерновые и масличные сельскохозяйственные культуры), из которой получают биотопливо 1 поколения, а также непищевая биомасса (целлюлозосодержащие отходы, отходы животноводства) для получения биотоплива 2 поколения. Проведено описание и сравнение химических и биокаталитических способов получения биодизеля.

Биодизель представляет собой смесь метиловых или этиловых эфиров жирных кислот, полученную в результате метанолиза или этанолиза любых растительных масел (пальмового, соевого, рапсового, подсолнечного). Катализатором химического процесса является щелочь (KOH, NaOH). Основным недостатком этого процесса является образование в качестве отхода щелочной глицериновой фракции, содержащей 80 мас% технического глицерина. Дальнейшая утилизация этого побочного продукта является важной задачей технологии производства биодизеля. Биокаталитический способ получения биодизеля заключается в переэтерификации триглицеридов растительного масла метил- или этил ацетатом с участием иммобилизованного фермента липазы. Процесс протекает в мягких условиях без отходов, с образованием ценных продуктов - биодизеля и ацетат-производных глицерина.

Биоэтанол получают ферментацией (сбраживанием) крахмалсодержащего растительного сырья пекарскими дрожжами *Sacharomyces cerevisiae*, с последующей дистилляцией продуктов. Для биоэтанола, используемого в качестве добавки к бензину, необходима стадия его осушки и абсолютизации (до 100% C₂H₅OH), что требует дополнительных затрат и специального оборудования. Энергетическая ценность этанола составляет 63 % от ценности бензина. В настоящее время целесообразной является дальнейшая каталитическая переработка этанола в такие ценные продукты, как легкие углеводороды, водород.

Биобутанол (смесь бутанола, ацетона и этанола) получают сбраживание отходов сахарного и целлюлозно-бумажного производств с участием бактерий *Clostridium acetobutylicum*. Бутанол не гигроскопичнее и хорошо смешивается с бензином в любых пропорциях. Энергетическая ценность бутанола составляет 84 % от ценности бензина. В

ПЛ-1

процессе сбраживания также образуется водород в качестве побочного продукта ферментации.

Биогаз (смесь метана и углекислого газа) получают при анаэробном сбраживании отходов животноводства различными микроорганизмами активного ила. Этот газ можно использовать непосредственно «на месте» для получения тепла и электроэнергии.

Микробные элементы (МиТЭ) являются разновидностью низкотемпературных топливных элементов, преобразующих энергию окислительно-восстановительных реакций, протекающих в различных электрогенерирующих микроорганизмах, в электричество. «Топливом» в МиТЭ может служить не только сахара (глюкоза), но и глицерин (отход производства биодизеля) и различные органические отходы в сточных водах.

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА И ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ЛИГНИНА.

Цодиков М.В.

*ФГУП Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва
e-mail: tsodikov@ips.ac.ru*

Проведен системный отбор пористых углеродных адсорбентов, обладающих высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь. Показано, что воздействие МВИ на пористые адсорбенты при плотности тока 100-200 мА генерирует плазму¹.

Показано, что безинерционное воздействие МВИ, позволяет за короткое время формировать высокодисперсные железосодержащие углеродные катализаторы, обладающие высокой активностью в селективном окислении сероводорода в серу.

Найдены оптимальные условия скоростного и исчерпывающего разложения модельных фосфорсодержащих соединений, гудрона и битуминозной нефти, предварительно адсорбированных в порах углеродного сорбента. На примере индивидуальных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов показано, что в процессе превращения адсорбированных в порах углеродного адсорбента углеводородов при МВИ интенсивно протекает реакция дегидрирования с выделением H_2 в газообразных продуктах².

Разработан способ превращения твердого пека, являющегося остаточным продуктом жидкофазной гидрогенизации гудрона, в смеси с углеродным адсорбентом, обладающим способностью к генерированию плазмы при МВИ³. Показано, что при облучении в течение 15 мин конверсия пека составляет 50% с преимущественным образованием в газообразных продуктах H_2 . Этот способ также позволяет осуществить концентрирование металлов (Mo, Ni), содержащихся в пеке и являющихся катализаторами жидкофазной гидрогенизации. Содержание металлов в твердом остатке превращения возрастает более, чем на два порядка по сравнению с их содержанием в исходном пеке.

Разработаны подходы к плазменно-каталитическому углекислотному риформингу смешанного лигнина древесного происхождения, содержащего на поверхности нанесенные различными способами суперпарамагнитные частицы Ni и Fe, при стимулированной микроволновым излучением температуре 700-750⁰C⁴. Показано, что при МВИ за 10-12 мин образуется синтез-газ состава H_2/CO - 1. Конверсия по водороду составляет 85-88%, а выход водорода более, чем на порядок превышает его выход в процессе, проводимом при конвективном нагреве. Изучение эволюции структуры никель- и железосодержащих частиц методами рентгеновской дифракции, ПЭМ,

ПЛ-2

низкотемпературных магнитных измерений и колебательной спектроскопии позволило идентифицировать суперпарамагнитные металлсодержащие активные компоненты двух типов: 1- иммобилизованные на поверхности лигнина и оказывающие каталитический вклад в превращение органической массы лигнина и 2-й - металлсодержащие области, повышающие уровень поглощения микроволнового излучения с генерированием плазмы4.

Работа проводится при финансовой поддержке РФФИофи (проект № 16-29-10663)

[1] М.В.Цодиков, М.А. Передерий, А.В.Чистяков, Г.И. Константинов, Б.И.Мартынов, ХТТ, 2012, №1, 39 -47

[2] M.V.Tsodikov, G.I.Konstantinov, A.V.Chistyakov, O.V. Arapova, M.A.Perederij, J. Chem. Eng., 2016, 292, 315–320

[3] Патент РФ № 2535211 (С2, Б.И. №34), 2014

[4] M.V.Tsodikov, O.G.Ellert, S.A. Nikolaev, O.V. Arapova, G.I. Konstantinov, O.V.Bukhtenko, and A.Yu. Vasil'kov, J. Chem. Eng., 2017, 309, 628–637

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ В БИОТЕХНОЛОГИИ И БИОЭНЕРГЕТИКЕ

Сорокина К.Н.^{1,2}, Пилигаев А.В.¹, Самойлова Ю.В.¹, Пармон В.Н.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
e-mail: sorokina@catalysis.ru*

В последнее десятилетие человечество сталкивается с новыми вызовами, в том числе с сокращением легкоизвлекаемых запасов полезных ископаемых, ухудшением экологической обстановки и стремительным увеличением численности населения. Наряду с необходимостью в обеспечении возрастающей мировой потребности в производстве топлива для транспорта, продуктов нефтехимического синтеза и сельскохозяйственных продуктов, остро встает необходимость перевода промышленности на возобновляемые источники сырья с целью снижения выбросов углекислоты в атмосферу а также повышения энергоэффективности производственных процессов.

Микроводоросли рассматривают как перспективный возобновляемый источник сырья, поскольку они не требуют для выращивания земель или затрат пресной воды (для этого могут использоваться соленые или сточные воды). Их продуктивность по биомассе в среднем составляет 70 т/га в год в открытых прудах, что превышает продуктивность таких растений, как просо или тополь, которая составляет 10–13 т/га в год. Кроме того, выращивание микроводорослей требует использования CO₂, что создает возможность снижения его выбросов в атмосферу. В настоящее время биомасса микроводорослей используется для производства биотоплива третьего поколения, биогаза и биоэтанола, а также рассматривается как источник других ценных веществ: белка, полиненасыщенных жирных кислот, пигментов, сахаров и антибиотиков. При этом биомасса микроводорослей практически не содержит лигнин, поэтому является перспективным альтернативным источником возобновляемых сахаров как субстрата для получения целого спектра востребованных веществ с использованием биотехнологии. В стрессовых условиях, в том числе при недостатке определенных компонентов среды, микроводоросли способны накапливать значительные количества липидов (до 50-60%) и углеводов, в том числе крахмала (до 50%). Высокое содержание масла у отдельных штаммов микроводорослей делает их перспективными в качестве сырья для производства биодизельного топлива. Для переэтерификации липидов со спиртами традиционно используют как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы. Однако в последнее время большое внимание уделяется ферментативной переэтерификации с применением ферментов (липаз), иммобилизованных на различных носителях и избирательно расщепляющих

ПЛ-3

сложноэфирные связи жиров. Несмотря на то, что применение данного подхода характеризуется экологической чистотой и низкой энергозатратностью, высокая цена получения ферментов, их нестабильность при повышенных температурах пока не позволяет применять этот подход в больших масштабах. Другим перспективным продуктом, получаемым из биомассы микроводорослей, являются углеводы (в том числе крахмал). Обработка биомассы микроводорослей с использованием ферментов (амилаз) или прямая ферментация углеводов с использованием микроорганизмов позволяет получать этанол, также применяющийся в качестве биотоплива.

С 2016 г. на рынке наблюдается повышенный спрос на технологии переработки биомассы микроводорослей в коммерческие продукты. В основном интерес вызывают технологии переработки биомассы в моторные и авиационные топлива (авиакеросин). Наиболее крупные авиакомпании мира имеют программы развития, направленные на внедрение биотоплива из микроводорослей в практику (Lufthansa, Virgin Airlines, Airbus, American Airlines) и уже осуществляют полеты с использованием смесей с 20 или 50% этого возобновляемого компонента. Показано, что это топливо на практике позволяет не только сократить выделение CO₂ в атмосферу на 124%, но и содержит меньше серы, а также имеет более высокое цетановое число.

Показано, что стоимость получения биомассы микроводорослей для подобных целей может быть снижена до конкурентоспособного уровня (по сравнению с традиционными топливами) за счет использования процесса ее комплексной биопереработки (англ. «biorefinery»), где происходит полная переработка всех ее сахаров и липидов в востребованные продукты. Кроме того, актуальным является повышение эффективности накопления целевых веществ штаммами микроводорослей путем их генетической модификации и метаболической инженерии. Это перспективное направление пока является малоизученным из-за малого уровня экспрессии рекомбинантных белков при модификации хромосомной ДНК, нестабильности их экспрессии и отсутствия молекулярных векторов для их генетической инженерии для большинства используемых штаммов.

В целом, микроводоросли являются одним из самых эффективных природных преобразователей солнечной энергии в энергию химических соединений, что позволяет им занять лидирующее место в биоэнергетике и биотехнологии. Несмотря на ряд нерешенных задач, в ближайшем будущем использование их биомассы в различных процессах будет расти год от года.

Исследование выполнено при финансовой поддержке **РНФ** в рамках научного проекта № 17-73-30032.

**«КАТАЛИЗ И ЭНЕРГЕТИКА. ОПЫТ ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА ИМ.
Г.К. БОРЕСКОВА СО РАН»**

Пармон В.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

В лекции обсуждается опыт Института катализа СО РАН (г. Новосибирск) в разработке катализаторов и каталитических технологий для решения как проблем, связанных с получением высококвалифицированных топлив из традиционного углеводородного сырья, так и проблем переработки попутных нефтяных газов и использования каталитических процессов для непосредственного решения наших проблем энергетики будущего. В частности, обсуждаются разработки Института катализа для создания экологически чистых угольных котелен, использующих принцип каталитического сжигания различных, в том числе низкокалорийных, топлив различного происхождения, получения высококвалифицированных топлив из возобновляемого растительного сырья, а также использования обратимых термокаталитических процессов для прямого высокоэффективного преобразования атомной и сконцентрированной солнечной энергии в химическую.

Обсуждаются проблемы квантового преобразования солнечной энергии в химическую энергию путем создания искусственных фотокаталитических систем, воспроизводящих функцию природного фотосинтеза растений и бактерий. Кроме того, обсуждается опыт Института в существенном повышении использования моторного топлива в автомобилях за счет его предварительной конвертации в синтез-газ в бортовых каталитических процессах. Обсуждается также возможность эффективной рекуперации низкопотенциальной теплоты путем ее аккумуляции с помощью композитных материалов типа селективных сорбентов воды.

КОМПОЗИЦИИ «РТ/ОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ»: НОВЫЕ ЗНАНИЯ В ИННОВАЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. А. Лихолобов

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Нанесенные платинусодержащие катализаторы широко применяются в различных процессах окисления, гидрирования, дегидрирования и являются базовыми для получения высокооктановых топлив и продуктов нефтехимии путем риформинга бензиновых фракций. В последнем случае в качестве носителей используются алюмоксидные системы, как чистые, так и допированные, а в ряде других процессов – смешанные, например, алюмосиликаты, алюмофосфаты, алюмомагниево-гидроксиды и др.

В докладе представлены результаты выполненных в 2005-2015 г.г. фундаментальных исследований, направленных на решение задач улучшения технологических показателей (активность, селективность, стабильность) каталитических композиций «Pt/оксиды алюминия» в процессах дегидроциклизации и дегидрирования индивидуальных алканов.

С использованием многочисленных современных методов исследования (HREM, SEM, XPS, XRD, EXAFS, NMR MAS, IRS и др.) были получены новые данные о закономерностях образования закрепленных на алюмооксидном носителе ионных форм платины (как предшественников «мягких» льюисовских центров).

Путем проведения адсорбционно-десорбционных исследований процессов сорбции H_2PtCl_6 , анализа состава и строения адсорбированных состояний, их реакционной способности к гидротермальной обработке, восстановлению водородом и взаимодействию с алканами были определены места локализации и состав комплексов платины – предшественников ионно-металлических центров.

По данным градиентного элюирования, EXAFS и РФА СИ эти комплексы имели состав $[PtCl_{1,2-1,5}(OH)_{4,8-4,5}]_{2-4}$ и они располагались в дефектах (катионные вакансии в октаэдрических позициях) поверхности γ -оксида алюминия.

Такие катализаторы обладали самыми высокими показателями активности и селективности в реакциях ароматизации и гидроизомеризации алканов.

Эти фундаментальные результаты вошли в состав научной базы при разработке технологии получения новейшего катализатора риформинга.

С целью создания высокоселективных и стабильных катализаторов дегидрирования алканов (пропана, декана и др.) были подробно с применением современных физико-химических методов исследования (HREM, SEM, NMR MAS, IR и др.) изучен процесс формирования «платина-магний-алюмооксидных систем» в т. ч.

ПЛ-5

допированных другими элементами. В качестве исходного соединения для синтеза таких систем были взяты смешанные слоистые алюмомагниевого гидроксиды (типа гидроталькитов), при синтезе которых можно было с высокой точностью варьировать в слое атомное отношение Mg/Al и изоморфно замещать Mg на другие катионы.

Использование слоистых двойных гидроксидов (алюмомагниевого СДГ), содержащих в межслоевом пространстве анионы с хорошими обменными свойствами (например, OH^-), позволяет закреплять анионные комплексы платины в межслоевом пространстве посредством анионного обмена. В результате при формировании платиновых центров (при восстановлении межслоевых анионных комплексов Pt) в стесненных условиях слоистой структуры образуются частицы платины плоской морфологии.

При частичном изоморфном замещении катионов Mg^{2+} на Zn^{2+} в процессе формирования катализатора возникает взаимодействие между платиной, интеркалированной в слои СДГ, и модификатором с образованием Pt- частиц, связанных с восстановленными формами Zn. Вследствие этого происходит уменьшение размеров частиц платины и приобретение ею (по данным XPS Pt3d_{5/2}) "отрицательного заряда". Это приводило к увеличению селективности (до 100%) катализатора Pt/Mg(Zn)AlO_x в реакции дегидрирования пропана. Полученные результаты важны для разработки технологии получения нового поколения платиновых катализаторов дегидрирования алканов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В СЫРЬЕ И ТОПЛИВО

Таран О.П.^{1,2}

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

e-mail: oxanap@catalysis.ru

Наиболее распространенным и перспективным с точки зрения промышленной переработки углерод-содержащим сырьем растительного происхождения является лигноцеллюлозная биомасса, которая составляет до 99% биомассы Земли, и ежегодно образуется в количестве до 200 млрд. тонн. Основные компоненты лигноцеллюлозы: целлюлоза (40-50%), гемицеллюлозы (16-33%) и лигнин (15-30%), являются биологическими полимерами, не растворимыми или слабо растворимыми в воде и других растворителях. Вследствие этого традиционные подходы к квалифицированной переработке такого сырья с использованием твердых катализаторов являются малопродуктивными. Последнее десятилетие исследовался ряд каталитических методов переработки биомассы, которые могут быть разделены на две группы: 1) термохимические методы (газификация, ожижение, пиролиз); 2) гидротермальные (гидролиз, гидролиз-гидрирование, гидролиз-окисление, переработка лигнина в водно-органической среде). Наши исследования направлены на разработку катализаторов и процессов второй группы.

Ключевой этап переработки лигноцеллюлозной биомассы – активация и разделение компонентов. Предложен ряд методов активации: 1) химические (кислотные и щелочные, аммонолиз, обработка ионными жидкостями, озонлиз); физические (сухая и влажная механическая активация, ультразвуковая, СВЧ, термическая обработка, паровой взрыв); биологические (ферментативная биоделигнификация) [1]. Применение механической активации в планетарной мельнице позволяет эффективно разрушать кристаллическую структуру целлюлозы. Однако в случае, для уменьшения энергетических затрат, целесообразнее проводить измельчение в ударной вихревой мельнице, позволяющей достичь микронных размеров за короткое время при заметном уменьшении кристалличности целлюлозы в составе биомассы [2].

Органосольвентная варка в водно-этанолной смеси перспективна для выделения лигнина из биомассы. Каталитическая деполимеризация органосольвентного лигнина в сверхкритическом этаноле при 260 °С в присутствии твердых катализаторов (сепиолит, ZSM-5/Al₂O₃ и окисленный УМ Сибунит) позволяет получать твердые (кокс), жидкие и газообразные продукты. Основные катализаторы ускоряют процессы коксообразования, тогда как кислотные катализаторы дают больше жидких продуктов. Нанесение Ru на все носители позволяет избежать коксообразование, увеличить

ПЛ-6

количество ароматических мономеров и общий выход жидких продуктов более чем в два раза по сравнению с экспериментами без катализатора (до 76 %).

Полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы) полученные после выделения лигнина могут перерабатываться в целый ряд востребованных продуктов с использованием, так называемых «one-pot», процессов в присутствии бифункциональных катализаторов. Катализаторы, представляющие собой наночастицы Ru закрепленные на твердых цезиевых солях гетерополикислот (Cs-HPA: Cs-SiW, Cs-PW), эффективны для получения многоатомных спиртов (сорбитола и маннитола) в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы. Максимальный выход сорбитола составил 63% (на 1%Ru/Cs-SiW), что существенно превышает выходы на механических смесях кислотных и металлических катализаторов (Cs-HPA – Ru/C), демонстрируя синергетический эффект близкого пространственного расположения кислотных и восстановительных центров.

Применение бифункциональных Mo-V-P гетерополикислот позволяет из целлюлозы (гемицеллюлоз) с высокими выходами до 66% получать муравьиную кислоту [3], которая может применяться в качестве восстановителя или источника водорода в различных процессах (гидрирования, гидрооблагораживания продуктов переработки биомассы).

Другой перспективный подход к решению проблемы деполимеризации целлюлозы это разработка твердых кислотных катализаторов устойчивых в агрессивной горячей водной среде. Разработаны катализаторы на основе графитоподобного углеродного материала Сибунит (окисленного и/или сульфированного), а также NbO_x/ZrO₂. Применение лучших из катализаторов позволяет получать выходы: глюкозы до 70 % (на Сибуните в проточных условиях); 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) до 22% (на Сибуните) [4] и до 16 % (на NbO_x/ZrO₂), без заметного разложения 5-ГМФ, являющегося одним из наиболее перспективных, получаемых из биомассы, базовых веществ для производства широкого ряда ценных продуктов (полимеры, пластмассы, топлива и компоненты топлив и др.). Использование твердых катализаторов позволяет легко отделять глюкозный сироп и использовать его для дальнейшей биотехнологической переработки. Каталитическая переработка активированной целлюлозы в чистой воде на Сибуните с последующим сбраживанием термофильными дрожжами позволила предложить комплексный метод получения 5-ГМФ и биоэтанола [5].

Работа выполнена при поддержке грантов **РНФ** (17-73-30032), РФИ, КП СО РАН.

Список литературы

- [1] Громов Н.В., Таран О.П., Сорокина К.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2016. Т.16. С.74-83.
- [2] Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д.А. и др.// Журнал СФУ. Химия. 2015. Т. 8. 386-400.
- [3] Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V. et. al. // Catal. Today. 2016. V. 278. P. 74-81.
- [4] Патент РФ 2583953 / Таран О.П., Громов Н.В., Аюпов А.Б., Пармон В.Н. // Бюл. №13. 6 с.
- [5] Sorokina K.N., Taran O.P., Medvedeva T.B. et. al. // ChemSusChem. 2017. V. 10. P. 562-574.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И БИОМАССЫ

Э.М.Мороз

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
e-mail: emoroz@catalysis.ru*

Большой ассортимент катализаторов глубокой переработки углеводородов, бурно расширяющееся использование их в современных промышленных технологических процессах требует изучения свойств таких материалов. Определение структурных характеристик чрезвычайно важно для понимания других свойств катализаторов: химии поверхности, сорбционных, текстурных и главное – выявления активного центра катализаторов. Рентгенографические методы, используются только для характеристики атомной и реальной структуры, т.е. устройства первичных частиц, составляющих различные вторичные образования.

В лекции обсуждаются особенности дифракционных картин от высокодисперсных материалов и основы рентгенографических методов, применяемых для исследования катализаторов. Приводятся данные по исследованию комплексом рентгенографических методов носителей (оксидов алюминия, оксидов церия и циркония, углеродных материалов) и нанесенных на них металлических катализаторов. Для определения фазового состава хорошо окристаллизованных материалов применен метод рентгенофазового анализа, реальной структуры – аппроксимационные методы и метод гармонического анализа дифракционных профилей, структурных особенностей и фазового состава наноразмерных материалов – метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП).

Характеристики атомной структуры (межатомные расстояния – МА и координационные числа - КЧ) определены методом РРЭП (PDF) [1-5], реальной структуры (субструктурные характеристики: размеры областей когерентного рассеяния – ОКР, микроискажения, упорядоченность и т.д.) анализом профилей дифракционных пиков [6,7].

Проведено сравнение двух структурных методов, имеющих разные физические основы, но дающих одну информацию (о МА и КЧ), – методов РРЭП и EXAFS [8]. Проанализированы недостатки и преимущества обоих методов в изучении высокодисперсных носителей и катализаторов.

Литература:

- [1] S.J.L.Billing, Z.Kristallogr. suppl.26 (2007) 17
- [2] Э.М. Мороз Успехи химии 80 (2011) 315
- [3] Э.М. Мороз Журнал структурной химии 53 (2012) 66
- [4] E.M.Moroz Theoretical and Experimental Chemistry 49 (2013) 49
- [5] У.В.Анчарова, В. П.Пахаруковаи др. Журнал структурной химии 56 (2015) 1124
- [6] С.В. Черепанова Журнал структурной химии 53 (2012) 113
- [7] С.В. Богданов, Э.М. Мороз, С.В. Цыбуля Кинетика и катализ 25 (1984) 1209
- [8] Э.М.Мороз Химия в интересах устойчивого развития 24 (2016) 1
- [9] Э.М.Мороз, Кривенцов В.В и Д.И.Кочубей Д.И. Журн. структ. химии. 50 (2010) 108

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА ДЛЯ СИНТЕЗА ВОДОРОДА

Булусhev Д.А.

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

Муравьиная кислота является очень важным химическим продуктом, который используется в пищевой, сельскохозяйственной, химической, текстильной и других областях. Однако, в последнее время рассматривается возможность использования её для хранения водорода, так как она содержит значительное количество водорода (4.4 вес%) и даёт водород при разложении с использованием катализаторов при низких температурах (<423 К). Различные подходы к синтезу муравьиной кислоты из биомассы и продуктов её переработки были предложены 150-200 лет назад, на заре становления синтетической химии и катализа. В это же время было показано, что кислота может разлагаться на водород и диоксид углерода в присутствии платины и на оксид углерода и воду в присутствии серной кислоты. В настоящее время основным производителем муравьиной кислоты является немецкая компания BASF. Синтез включает взаимодействие метанола с оксидом углерода с образованием метилформиата и его последующий гидролиз в метанол и муравьиную кислоту. Для получения оксида углерода из угля, метана или биомассы необходимы очень высокие температуры (>900 К), а для гидролиза метилформиата необходимы большие количества воды. Это может обуславливать достаточно высокую цену муравьиной кислоты. Поэтому интерес вызывают другие подходы к синтезу муравьиной кислоты, в частности её получение окислением или гидролизом возобновляемой биомассы и продуктов её переработки с использованием катализа при низких температурах (<423 К). Кроме того муравьиная кислота может быть получена гидрированием диоксида углерода водородом в жидкой фазе в присутствии воды, аминов или щелочей при высоком давлении. В докладе рассматриваются исторические аспекты и современные подходы для получения и разложения муравьиной кислоты. Показано, что муравьиная кислота может быть использована для синтеза топлив в качестве донора водорода.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Чесноков В.В.

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

E-mail: chesn@catalysis.ru

Синтез углеродных нанотрубок (УНТ) является интенсивно развивающимся направлением нанотехнологий. В настоящей лекции рассмотрены: исторический аспект открытия углеродных нанотрубок, строение одностенных и многостенных углеродных нанотрубок и их хиральность. Анализ известных методов получения УНТ показал, что каталитические методы более эффективны, чем электродуговой или лазерный методы. Рост УНТ катализируют высокодисперсные частицы (1 нм - 50 нм) металлов подгруппы железа и их сплавы с рядом других металлов.

Целью настоящей работы является на базе каталитического метода разработать технологические основы производства МУНТ. В этой связи были проведены исследования по созданию высокопроцентного железосодержащего катализатора и каталитической установки для синтеза углеродных нанотрубок.

Образование каталитического углерода происходит по механизму «карбидного цикла». Этот механизм состоит из двух этапов:

1. Этап химический. На этом этапе происходит каталитическое разложение углеводорода на поверхности металлической частицы, образование атомов углерода и рост их концентрации в металле до определенных предельных значений.

2. Этап физический, на котором происходит образование центров кристаллизации (зародышей) фазы графита, диффузия через объем металлической частицы атомов углерода от мест их образования к центрам кристаллизации графитовой фазы и её рост с образованием определенной морфологической и кристаллографической разновидности предпочтительно в виде нитей.

Выделено три основных “базовых” структуры углеродных нановолокон: с коаксиально-цилиндрическим, коаксиально-коническим и стопчатым расположением графитовых слоев в теле нанонити. МУНТ являются разновидностью углеродных нановолокон.

На основе механизма «карбидного цикла» проведенные исследования по созданию катализатора для получения МУНТ показали, что перспективной каталитической системой является $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ система. Модифицирование алюможелезного катализатора оксидом молибдена приводит к существенному изменению его каталитических свойств в реакции образования МУНТ. Выход МУНТ, образующихся на $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, проходит через максимум при увеличении содержания оксида молибдена в алюможелезном катализаторе.

ПЛ-9

Увеличение выхода МУНТ при добавлении небольших количеств (до 6,5 мас.%) оксида молибдена связано со стабилизацией высокодисперсных металлических частиц, образующихся при восстановлении оксидов, за счет образования Fe-Mo сплава. При дальнейшем увеличении содержания молибдена выход углеродных нанотрубок падает, так как Fe-Mo сплав сильно обогащается молибденом, который не активен в рассматриваемом процессе. Состав 6,5%MoO₃-55%Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатора является оптимальным. Разработанный 6,5%MoO₃-55%Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор позволяет получать 133 г МУНТ с 1 г катализатора из бутадиена-1,3, разбавленного водородом в мольном соотношении C₄H₆:H₂=1:20. Оптимальными температурами для получения МУНТ на MoO₃-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторе являются 700-725°C. В рамках создания технологии для получения МУНТ разработана пилотная установка с вращающимся реактором. Продемонстрирована возможность получения МУНТ на этой установке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке **РНФ** в рамках научного проекта № 17-73-30032.

АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

Кузнецов Б.Н.

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
e-mail: bnk@icct.ru*

В лекции представлены результаты последних исследований в области создания эффективных каталитических методов получения востребованных химических веществ, материалов и жидких биотоплив из возобновляемого лигноцеллюлозного сырья – древесной биомассы. В России сосредоточено около четверти мировых запасов древесины, что создает альтернативную нефти сырьевую базу для широкомасштабного производства биотоплив, востребованных химических веществ и функциональных материалов.

Лигноцеллюлозная биомасса состоит из следующих основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Указанные типы растительных полимеров сложным образом структурированы в растительных клетках и довольно устойчивы к воздействию химических реагентов и ферментов. В связи с этим, в традиционных процессах получения целлюлозы и биоспиртов применяются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температуры и давления, что повышает себестоимость и снижает конкурентоспособность биопродуктов.

Перспективные направления исследований в создании принципиально новых технологий получения из лигноцеллюлозного сырья биотоплив и ценных химических продуктов ориентированы на переработку всех основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы с использованием катализаторов, нетоксичных реагентов и эффективных методов активации сырья.

Однако промышленные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии не пригодны для использования в наиболее значимых процессах переработки биомассы, которые осуществляются в водной или водно-органической среде (например, в гидролизе). Применение твердых кислотных катализаторов, взамен неорганических кислот, осложнено проблемой их дезактивации в водной среде, низкой доступностью их каталитически активных центров для растительных полимеров.

Рассмотрены примеры использования твердых катализаторов в процессах конверсии лигноцеллюлозной биомассы, целлюлозы и лигнина: окислительного фракционирования на целлюлозу и растворимый лигнин пероксидом водорода, каталитического окисления кислородом с получением ароматических альдегидов, конверсии целлюлозы в глюкозу, гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту, деполимеризации лигнина в фенольные и ароматические соединения в присутствии твердых кислотных и бифункциональных катализаторов.

ПЛ-10

Практически полное разделение древесины на полисахариды и лигнин достигается при использовании метода каталитического окисления пероксидом водорода в среде уксусная кислота – вода. Путем вариации температуры, концентрации пероксида водорода, уксусной кислоты и катализатора, гидромодуля и продолжительности процесса можно регулировать выход и состав получаемой целлюлозы и низкомолекулярного лигнина. При оптимизированных условиях каталитического окисления древесины возможно получение целлюлозы, практически не содержащей остаточного лигнина.

Рассмотрены различные направления использования полученных целлюлозных продуктов – синтез микрокристаллической целлюлозы, сульфатов микрокристаллической целлюлозы, обладающих антикоагулянтными свойствами, глюкозы, этанола.

Подбор оптимальных катализаторов для гетерогенно-каталитической конверсии лигнина облегчается тем, что процесс осуществляется в углеводородных средах и возможно использование твердых кислотных и бифункциональных катализаторов, применяемых в нефтехимических процессах.

Изучено влияние твердых катализаторов различной природы на процессы деполимеризации органосольVENTных и щелочного лигнинов в среде сверхкритического этанола и бутанола. Сульфатированные катализаторы на основе ZrO_2 увеличивают до 2-х раз выход этанолрастворимой фракции жидких продуктов, выкипающей выше $180\text{ }^\circ\text{C}$, а цеолитные катализаторы увеличивают в 1,5 раза выход жидких углеводородных продуктов. Все изученные твердые кислотные катализаторы значительно (в 3–4 раза) снижают содержание фенола, бензола и их производных в углеводородной фракции. В процессах конверсии органосольVENTных лигнинов в сверхкритическом бутаноле при $300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается возрастание (до 1,8 раза) выхода гексан-растворимых продуктов в присутствии катализаторов $NiCuMo/SiO_2$. Эти катализаторы также увеличивают выход эфиров, содержание которых в жидких продуктах достигает 53 % вес.

Основными продуктами окисления древесных лигнинов кислородом в щелочной среде при $150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора $Cu(OH)_2$ являются ароматические альдегиды. При каталитическом окислении лигнинов хвойных пород, содержащих гваяцильные структуры, в основном образуется ванилин. Лигнины лиственных пород, содержащие сирингильные и гваяцильные структуры, дают при каталитическом окислении O_2 смесь сиреневого альдегида и ванилина, в которой преобладает сиреневый альдегид. Целлюлоза, которая остается после выделения ароматических альдегидов из реакционной среды, может использоваться для конверсии в глюкозу, леулиновую кислоту и биоэтанол.

ПРОБЛЕМЫ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ОКСИГЕНАТОВ

Яковлев В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

yakovlev@catalysis.ru

В настоящее время активно развивается направление получения биотоплив и ценных химических соединений из лигноцеллюлозной биомассы. Особое значение в данной области исследований и разработок придается процессам термохимического ожигения растительного сырья (быстрый пиролиз), позволяющим получать жидкий продукт, называемый бионефтью. Данный продукт характеризуется сложным химическим составом, наличием высокомолекулярных соединений, органических кислот и высоко реакционноспособных компонентов (альдегиды, фураны, сахара), большим содержанием кислорода (35-40 мас. %) и воды (до 25 мас. %), что обуславливает его высокую кислотность, полярность, вязкость, термическую и химическую нестабильность. В связи с этим возникает необходимость в применении комплекса мер для улучшения эксплуатационных свойств бионефти, при этом эффективно решить поставленную задачу может позволить привлечение каталитических технологий. Одним из перспективных подходов является проведение процесса каталитического гидрооблагораживания (гидрообработки) пиролизной жидкости, в основе которого лежат реакции гидрирования, гидрокрекинга и гидродеоксигенации ее компонентов. Наиболее существенным аспектом в разработке данного процесса является поиск подходящих для этого каталитических систем. Наряду с высокой активностью в целевых реакциях катализаторы должны обладать высокой стабильностью к воздействию такого агрессивного и нестабильного сырья как бионефть. В настоящее время отсутствие оптимального катализатора представляет одно из ключевых препятствий для выхода процесса гидрообработки бионефти на промышленный уровень.

На базе Института катализа СО РАН проводится интенсивная разработка катализаторов гидрооблагораживания бионефти с ориентацией на модифицированные никельсодержащие системы. Наиболее перспективными системами были признаны катализаторы с высоким содержанием активного компонента Ni (до 50 мас. %), полученные золь-гель методом. Предпосылками для данного выбора служила известная активность никеля в реакциях гидрирования, стремление повысить площадь удельной поверхности активного компонента, а также желание сохранить высокую активность катализатора при его модифицировании соединениями, которые, как правило, не обладают собственной активностью в целевом процессе. В ходе проведенных исследований удалось добиться значимых результатов при

ПЛ-11

использовании соединений молибдена и фосфора в качестве модифицирующих агентов с целью улучшения стабильности катализатора в условиях реакции. Было показано, что ведение молибдена и фосфора в состав катализаторов позволяет значительно повысить их коррозионную стойкость, механическую прочность, стабильность к коксованию, а также термическую стабильность (устойчивость активного компонента к агломерации). Результаты испытаний на пилотной установке показали значительное увеличение продолжительности непрерывной работы катализаторов после модификации (с 150-200 часов до > 1100 часов). В результате получаемый продукт гидропереработки бионефти может быть включен в существующий технологический цикл НПЗ совместно с ископаемыми нефтепродуктами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60046.

Литература:

- [1] Yin Wang, Kloekhorst A., Venderbosch R. H., Bykova M.V., Khromova S.A., Yakovlev V.A., Heeres H.J. Catalytic Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Liquids in Batch and Continuous Set-Ups Using a Bimetallic Ni–Cu Catalyst with a High Metal Content, *Catalysis Science and Technology*. 2016. V. 6. N 15. P. 5899-5915.
- [2] Ardiyanti, A.R., Bykova, M.V., Khromova, S.A., Yin, W., Venderbosch, R.H., Yakovlev, V.A., Heeres, H.J. Ni-Based Catalysts for the Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil, *Energy and Fuels*, V. 30, (3), (2016), P. 1544-1554
- [3] A.A. Smirnov, S.A. Khromova, D.Yu. Ermakov, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, P.V. Aleksandrov, V.V. Kaichev, V.A. Yakovlev, The composition of Ni-Mo phases obtained by NiMoO_x-SiO₂ reduction and their catalytic properties in anisole hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, V. 514, (2016), P. 224–234
- [4] Bykova M.V., Ermakov D.Y., Khromova S.A., Smirnov A.A., Lebedev M.Y., Yakovlev V.A. Stabilized Ni-Based Catalysts for Bio-Oil Hydrotreatment: Reactivity Studies Using Guaiacol Catalysis Today. 2014. V. 220-222. P. 21-31

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ-ОСУШИТЕЛИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

Исупова Л.А.¹, Мещеряков Е.П.², Курзина И.А.²

1 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

2 – Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: kurzina@mail.tsu.ru

Многие химико-технологические процессы чувствительны к наличию в технологическом газе паров воды. Поэтому осушка газов приобретает большое практическое значение. Основными критериями выбора адсорбента-осушителя являются: значение точки росы, до которой необходимо осушить среду, температура обрабатываемого потока, а также его объем, который необходимо обработать. Известно, что адсорбционные характеристики адсорбентов определяются такими свойствами, как их химический состав (определяющий поверхностные свойства), удельная поверхность, размер и объем пор. Данные характеристики становятся все более актуальными при необходимости увеличения производительности адсорберов.

В качестве адсорбентов широко используются оксиды алюминия, силикагели и цеолиты. Для высокой степени осушки в качестве основного компонента используют цеолит, так как данный адсорбент имеет высокую адсорбционную емкость по отношению к парам воды, а в качестве защитного слоя используют оксид алюминия, по причине его устойчивости к капельной влаге. Увеличение адсорбционной способности поверхности оксида алюминия позволит применять его в качестве основного компонента, тем самым снизив материальные затраты производств. В последнее время активно развивается технология получения высокоэффективных алюмооксидных осушителей с применением метода центробежной термической активации (ЦТА) гидраргиллита и его последующей гидратации в мягких условиях с использованием различных модифицирующих добавок для повышения сорбционной емкости осушителей. Условия процесса ЦТА можно варьировать в широких пределах, меняя тем самым глубину разложения гидраргиллита и свойства получаемых продуктов. ЦТА-продукты обладают развитой поверхностью, неупорядоченной и неоднородной мезопористой структурой, из которой могут быть сформованы гидроксиды и оксиды алюминия различных модификаций.

Создание отечественной эффективной энергосберегающей технологии осушки газов с высокой степенью очистки возможно при использовании комплексного подхода к проблеме за счет использования адсорбента (адсорбентов) с повышенной адсорбционной емкостью с энергосберегающей формой гранул, оптимизации режимов проведения циклов адсорбция - десорбция, технологии загрузки адсорбента (адсорбентов) в системы осушки.

Исследования поддержаны Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1 ÷ УД-20

УД-1

ВЛИЯНИЕ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ГИДРОКОНВЕРСИИ СМЕСЕЙ ГУДРОНА С ЛИГНИНОМ

Есипчук М.А.¹, Т.Б. Медведева², Корбут В.И.^{1,3}

1 – Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

E-mail: domovou69@gmail.com

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

tanmedvedeva@catalysis.ru

3 – Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны, Минск

E-mail: lab14@sosny.bas-net.com

Установлено влияние добавления 0,05 мас.% (в пересчете на металл) наноразмерных катализаторов на выход продуктов гидротермической переработки гудрона в смеси с 20 мас.% гидролизного лигнина.

Биомассу подвергали измельчению на варио-планетарной шаровой мельнице Pulverisette 4 до среднего размера частиц 600-700 нм (рисунок 1).



Рисунок 1 – Фракционный состав МАГЛ

Гидроконверсию проводили в автоклаве Autoclave Midiclave 1.0L (Buchiglasuster, Швейцария) с постоянным отводом парогазовой фазы (20 Нл/ч), давлении водорода 7,0 МПа и интенсивном перемешивании (1000 об/мин). В качестве прекурсора нанокатализатора использовали соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и композита Ni/Co (совместно с Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева) в количестве 0,05 мас.% в расчете на металл (таблица 1) [1,2].

В ИХНМ НАН Беларуси была разработана оригинальная методика одностадийного ультразвукового синтеза Ni/Co нанокompозита [2]. При формировании композита Ni/Co средний размер образующихся частиц, составляет 45–50 нм (рисунок 2).

УД-1

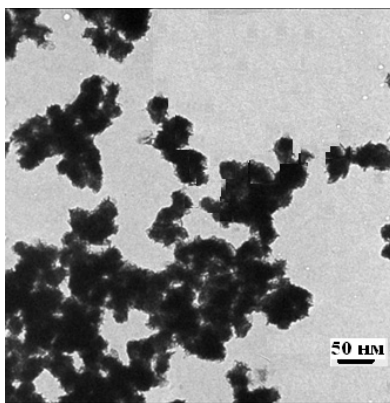


Рисунок 2 – ПЭМ изображение композита Ni/Co

Таблица 1 – Выход продуктов гидроконверсии гудрона в смеси с 20 мас.% гидролизного лигнина в присутствии 0,05 мас.% нанокатализаторов

Продукты, мас.%	Катализатор, ppm								
	Al-250 Zr-250	Mo-500	Mo-250 Al-250	Zr-500	Al-500	Mo-166 Al-166 Zr-166	Mo-250 Zr-250	Ni/Co* 500 (ИХНМ)	–
Фракция н.к.-350°C	51,4	48,5	46,2	45,8	43,2	42,8	41,5	36,2	25,6
Фракция >350°C	5,0	12,2	10,8	12,0	5,1	14,5	15,2	25,7	40,2
Твердый остаток	22,9	20,6	20,9	23,0	28,0	20,4	20,1	19,3	20,5
Газы	19,5	18,0	21,4	18,1	22,7	21,2	22,8	18,8	12,5
Водная фракция	1,2	0,7	0,7	1,1	1,0	1,1	0,4	–	1,2

Добавление нанокатализаторов приводит к увеличению выхода фракции н.к.-350°C от 25,6 до 51,4 мас.%, снижению количества остаточной фракции >350°C от 40,2 до 5,1 мас.%, увеличению количества неконденсируемых газов от 12,5 до 22,8 мас.%, при этом выход твердого остатка составляет 19,3 – 28,0 мас.% в зависимости от типа катализатора. Работа выполнена при поддержке БРФФИ № X15CO-037.

Литература:

[1] Формирование и свойства наноразмерных катализаторов конверсии тяжелого сырья, диспергированных в углеводородной среде // Катализ в промышленности. 2014. №5. С. 74-81. С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, М.Х. Кадиева.

[2] Каталитическая активность никелевых наночастиц в реакции восстановления нитроаренов // Журнал общей химии. Ж.В. Игнатович, А.Л. Ермолинская, Я.М. Каток, Е.В. Королёва, А.Н. Еремин, В.Е. Агабеков. 2018. В печати.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ОЧИСТКУ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Сальников А.В.¹, Яшник С.А.¹, Керженцев М.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,
Кемерово, Россия*

E-mail salnikov@catalysis.ru

Основным промышленным способом очистки дизельных фракций от сернистых соединений является процесс гидрообессеривания. Получение топлива с содержанием серы менее 50 ppm данным методом для большинства действующих нефтеперерабатывающих заводов требует изменения основных параметров процесса, таких как: увеличение парциального давления водорода, повышение рабочих температур и т.д. Для получения низкосернистого топлива необходимо удаление стабильных сернистых соединений с высокой температурой кипения, например дибензотиофена (ДБТ) и его алкилзамещённых производных. В последнее время внимание исследователей направлено на разработку методов доочистки моторных топлив после первичного гидрообессеривания [1].

Одним из перспективных методов доочистки может являться процесс окислительной каталитической очистки дизельных фракций от сернистых соединений кислородом атмосферного воздуха (ОДС). В предыдущих работах [2-4] нами было показано, что катализаторы на основе оксидов меди и цинка могут быть перспективны в данном процессе. Однако метод ОДС слабо изучен и необходимы исследования для его практического применения. Одним из важных параметров процесса ОДС является способность катализатора к максимальным конверсиям по сернистым соединениям при минимальном превращении углеводородной части топлива. Целью данной работы стало исследование влияния углеводородного окружения на конверсию ДБТ в окислительном десульфировании в присутствии $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$ катализатора. В качестве углеводородных соединений, в которых растворяли ДБТ, были толуол, декалин и ундекан, как примеры малоароматического соединения, циклического соединения и n-алкана, соответственно.

Влияние углеводородного окружения (толуол, декалин и ундекан) на образование SO_2 из ДБТ и степень извлечения серы из модельного топлива в процессе ОДС на $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$ катализаторе представлено на рисунке 1. На основании полученных результатов установлено, что при растворении ДБТ в декалине наблюдается максимальное образования SO_2 в диапазоне температур от 300 до 400°C, а извлечение серы в низкотемпературной области (300-350°C) несколько больше, чем при его растворении в ундекане или толуоле. Последующее увеличение температуры (выше 375°C) не приводит к значительным изменениям в величине извлечения серы из

УД-2

декалина. Растворение ДБТ в ундекане и толуоле препятствует (или ингибирует) превращению ДБТ в SO_2 и извлечению серы из модельного топлива вплоть до температур 300-330 $^\circ\text{C}$. Последующее повышение температуры до 375 $^\circ\text{C}$ и выше приводит к увеличению скорости образования SO_2 при этом конверсия ДБТ до SO_2 была существенно выше в присутствии ундекана, чем толуола.

Содержание углерода и степень конденсированности углеводородных отложений (С/Н) в отработанных катализаторах, рассчитанные по результатам CHS-анализа, зависели от углеводородного окружения ДБТ и изменялись в ряду: толуол (3.9%, 0.77) < ундекан (10.2%, 1.02) < декалин (11.7%, 1.18). Минимальное накопление серы наблюдалось для отработанных образцов после окисления ДБТ, растворенного в декалине и ундекане. Содержание серы и соотношение S/C уменьшалось в ряду: толуол (1.96%, 0.19) > декалин (0.99%, 0.03) > ундекан (0.44%, 0.02).

Можно сделать вывод, что образованию SO_2 из ДБТ с его выделением в газовую фазу благоприятствует использование декалина. Извлечение ДБТ из жидких продуктов максимально в присутствии циклических углеводородов (декалин) в низкотемпературной области (300-350 $^\circ\text{C}$) и сопоставимо в присутствии насыщенных алканов (ундекан) и ароматических углеводородов (толуол) в высокотемпературной области (375-400 $^\circ\text{C}$).

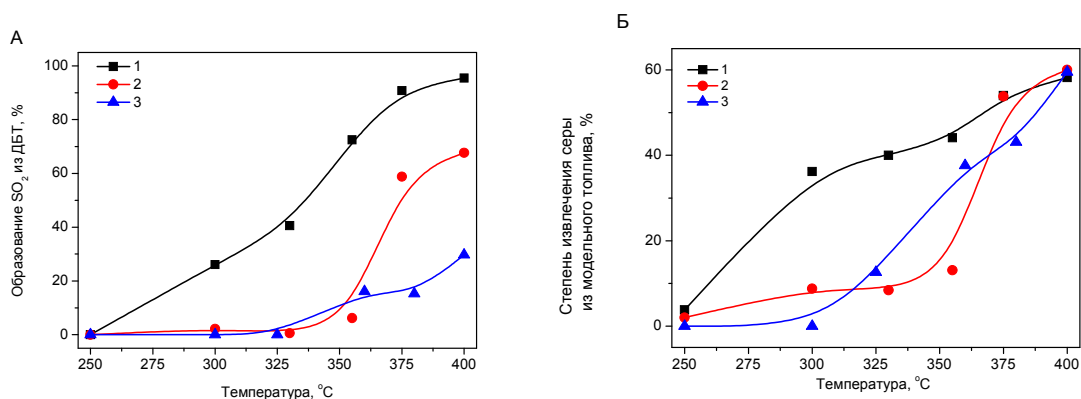


Рисунок 1 – Образование SO_2 из ДБТ (А) и степень извлечения серы из модельного топлива (Б) на основе декалина (1), ундекана (2) и толуола (3) в процессе ОДС на $\text{VO}_2^-/\text{MoO}_4^{2-}/45\text{CuZnAlO}$ катализаторе.

Литература:

- [1] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, *Cat. Rev.: Sci. and Eng.* 53 (2011) 199.
- [2] С.А. Яшник, М.А. Керженцев, А.В. Сальников, З.Р. Исмагилов, А. Bourane, О.Р. Koseoglu, *Кинетика и катализ*, 56 (2015) 470.
- [3] С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 23 (2015) 459.
- [4] С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, А.А. Сараев, В.В. Каичев, Л.М. Хицова, З.Р. Исмагилов, J. Yaming, O. R. Koseoglu, *Кинетика и катализ*. 58 (2017) 62.

ВЛИЯНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ГАЗОФАЗНЫЙ ПИРОЛИЗ ЭТАНА

Масюк Н.С., Снытников В.Н., Снытников Вл.Н.

Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: nad0292@yandex.ru

Пиролиз углеводородов – основной процесс производства легких олефинов. Из-за спроса на этилен пиролиз этана интенсивно исследовался в течение последних десятилетий. Термический пиролиз протекает при 700-900°C при атмосферном давлении и сопровождается появлением сажи, кокса, высокомолекулярных соединений и других побочных продуктов. Этот процесс описывается радикально-цепным механизмом, и этап зарождения радикалов имеет критическое значение для продолжения пиролиза. Чтобы повысить эффективность процесса, необходимо увеличить генерацию радикалов. Одним из способов может быть лазерное излучение. Ранее авторы показали [1], что поглощение ИК-излучения CO₂-лазера этиленом, продуктом пиролиза этана, приводит к нагреву локального объема реакционной смеси. Облученный объем из-за повышенных температур среды обеспечивает дополнительную генерацию свободных радикалов в потоке реагентов. Такой локальный нагрев ускоряет процесс, увеличивая конверсию этана при пониженных температурах стенок реактора. Таким образом, использование лазера позволяет снизить температуру стенок при аналогичной конверсии этана. Цель работы – получить зависимости конверсии этана в лазерном пиролизе от (i) концентрации этилена в исходной смеси и (ii) от параметров лазерного луча (плотности мощности, общей мощности) для повышения эффективности пиролиза.

Газофазный лазерный пиролиз этана исследовали в трубчатом реакторе с непрерывным потоком газов в присутствии лазерного излучения (944,2 см⁻¹).

При сравнении зависимостей конверсии этана от температуры (рис.1) при традиционном и лазерном пиролизе видно, что лазерное излучение значительно увеличивает конверсию этана в интервале температур 350-650°C. Кривая, соответствующая пиролизу этана без лазерного излучения, находится при гораздо более высоких температурах стенок реактора, чем в присутствии лазерного излучения.

Резкое увеличение конверсии обуславливается наличием этилена в смеси, который поглощает лазерное излучение, что было подтверждено экспериментами. Присутствие этилена в количестве 5 об.% приводит к росту конверсии этана. Дальнейшее увеличение содержания этилена приводит к росту конверсии при более низких температурах. Отсутствие заметных различий в конверсии между экспериментами при 8 и 10 об% этилена, вероятно, связано с поглощением всех квантов света, поступающих в реактор. Это предположение было подтверждено в экспериментах с мощностью излучения 40 Вт. Во-первых, температурный порог реакции сдвигался до 360-470°C. Во-вторых, увеличение содержания этилена в газовой смеси с 5 до 10% привело к значительному увеличению конверсии. Полученные результаты показывают, что этилен играет ключевую роль в изучаемом процессе.

УД-3

Конверсия этана также зависит от плотности мощности лазерного излучения. Плотность мощности варьируется мощностью излучения и диаметром луча.

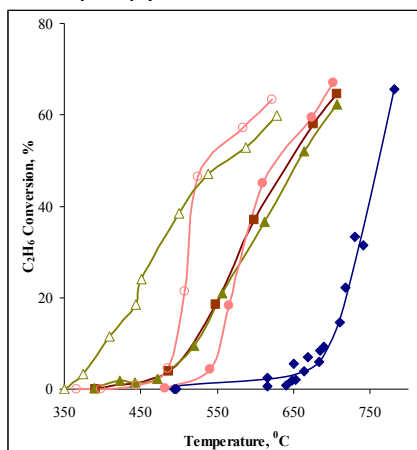


Рисунок 1. Зависимость конверсии C_2H_6 от пристеночной температуры с C_2H_4 в начальной смеси: (●)5%, (■)8%, (▲)10% с параметрами лазерного луча: $W_{in} = 30$ Вт; $d_{lb} = 0.3$ см; (○) 5 % and (△) 10 % of C_2H_4 с параметрами лазерного луча: $W_{in} = 40$ Вт; $d_{lb} = 0.3$ см. (◆) – традиционный пиролиз. Соотношение метан-этан ~45% /~50%.

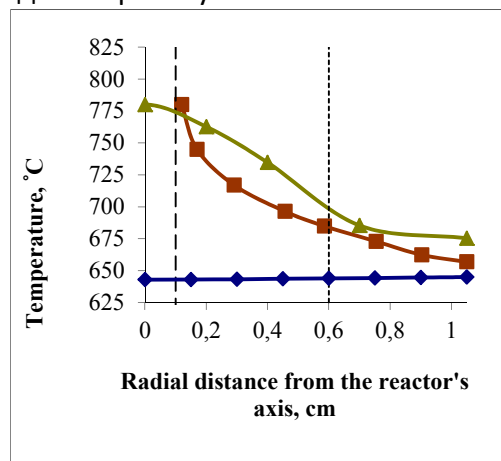


Рисунок 2. Радиальное распределение температуры в реакторе в присутствии лазерного излучения при (■) $W_{in} = 30$ Вт, $d_{lb} = 0.2$ см, (▲) $W_{in} = 30$ Вт, $d_{lb} = 1.2$ см, (◆) без лазерного излучения. Штриховые линии - границы лазерных пучков.

Радиальное распределение температуры в реакторе в присутствии лазерного излучения было получено при различных плотностях входной мощности: 955 Вт/см^2 и 27 Вт/см^2 (рис.2). Использование узких (0,2 см) и широких (1,2 см) лазерных пучков при одинаковой мощности излучения приводит к различиям в распределении температуры газа в потоке реагентов. Узкий пучок создает компактную область с температурами выше 800°C , а широкий пучок обеспечивает плавное распределение температур в реакторе. При меньшей средней температуре узкий пучок дает большую конверсию по сравнению с широким (57 и 47% соответственно). Это можно объяснить тем, что в области высокой температуры образуются высокие концентрации радикалов ($CH_3\bullet$ и $H\bullet$), которые, диффундируя в основной объем, повышают эффективность пиролиза этана. Чтобы подтвердить это предположение, была оценена радиальная конверсия в случае распределения температуры широкого пучка. Полученная конверсия составляет 20%, что в 2,1 раза ниже экспериментальной (47%). Таким образом, влияние излучения не может быть описано только повышением температуры. Согласно кинетическим расчетам [2], повышение температуры увеличивает концентрацию $CH_3\bullet$ и $H\bullet$ радикалов, которые играют ключевую роль в процессе пиролиза этана. Можно предположить, что внутренняя область высокой температуры имеет более высокую концентрацию этих радикалов по сравнению с пристеночными областями. Таким образом, использование лазерного излучения позволяет контролировать пиролиз этана, создавая высокотемпературные источники радикалов в реакционной среде.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0016).

литература:

- [1] V.N. Snytnikov, T.I. Mischenko, V.I. Snytnikov, I.G. Chernykh, A reactor for the study of homogeneous processes using laser radiation energy, Chem. Eng. J. 150 (2009) 231–236.
- [2] K.M. Sundaram, G.F. Froment, Modeling of thermal cracking kinetics. 3. Radical mechanisms for the pyrolysis of simple paraffins, olefins, and their mixtures, Ind. Eng. Chem. Fund. 17 (1978) 174-182.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Усков С.И.^{1,2}, Потемкин Д.И.^{1,2}, Снытников П.В.^{1,2}, Еникеева Л.В.^{3,4}, Губайдуллин И.М.^{3,4},
Собянин В.А.²

1 – Новосибирский государственный университет

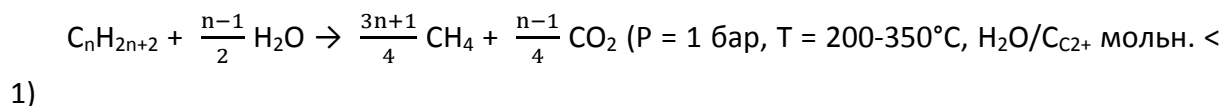
2 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

3 – Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

4 – Уфимский государственный университет нефтяных технологий

e-mail: serg5810@gmail.com

В России остро стоит вопрос переработки попутных нефтяных газов (ПНГ), которые являются ценным сырьем для получения полезных химических продуктов и использования в энергетических целях. Основным методом переработки ПНГ является его разделение на фракции на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ). К сожалению, в настоящий момент в России недостаточно развита инфраструктура для транспортировки ПНГ из мест добычи до ГПЗ. Поэтому задача разработки альтернативных способов переработки ПНГ непосредственно на промыслах является актуальной. Одним из таких способов является низкотемпературная паровая конверсия (НТПК) C₂₊-углеводородов в CH₄ и CO₂:



В качестве катализаторов НТПК наиболее широко применимы Ni-содержащие системы.

На Рис. 1 представлены температурные зависимости равновесных концентраций CH₄, H₂ и CO₂ для паровой конверсии метан-пропановой смеси.

Показано, что кинетика процесса описывается двухстадийной схемой, в которой на первой стадии происходит паровая конверсия C₂₊-углеводородов с образованием CO₂ и H₂, после чего следует стадия метанирования диоксида углерода:

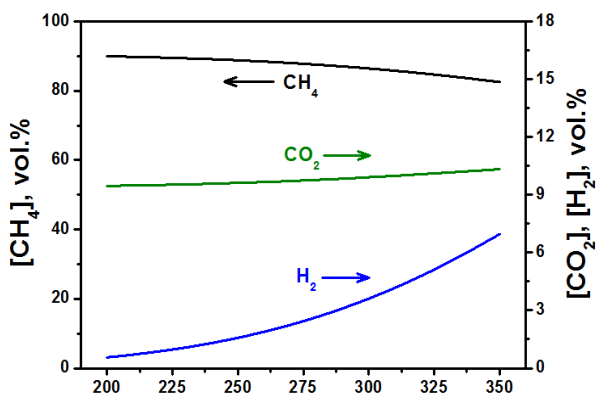
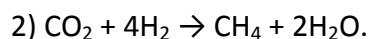
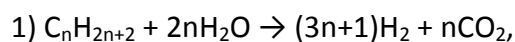


Рис.1 Равновесный состав (в расчете на сухую смесь) НТПК модельной смеси (об.%): 70 CH₄, 30 C₃H₈. P = 1 бар, H₂O/C₂₊ = 0.45.

УД-4

Реакция (2) при температуре выше 250 °С является квазиравновесной, в то время как суммарная скорость процесса лимитируется реакцией (1). Наблюдаемые порядки реакции по C_{2+} -углеводородам близки к единице, наблюдаемый порядок реакции по водяному пару близок к нулю. Концентрации метана, CO_2 и водорода существенным образом не влияют на конверсию C_{2+} -углеводородов. Наблюдаемые энергии активации НТПК C_3H_8 - C_5H_{12} находятся в диапазоне 120-150 кДж/моль.

На основании полученных данных была предложена двухстадийная макрокинетическая модель процесса. Данная модель позволяет корректно описывать экспериментальные данные и прогнозировать условия, при которых достигается полная конверсия C_{2+} -углеводородов (Рис. 2).

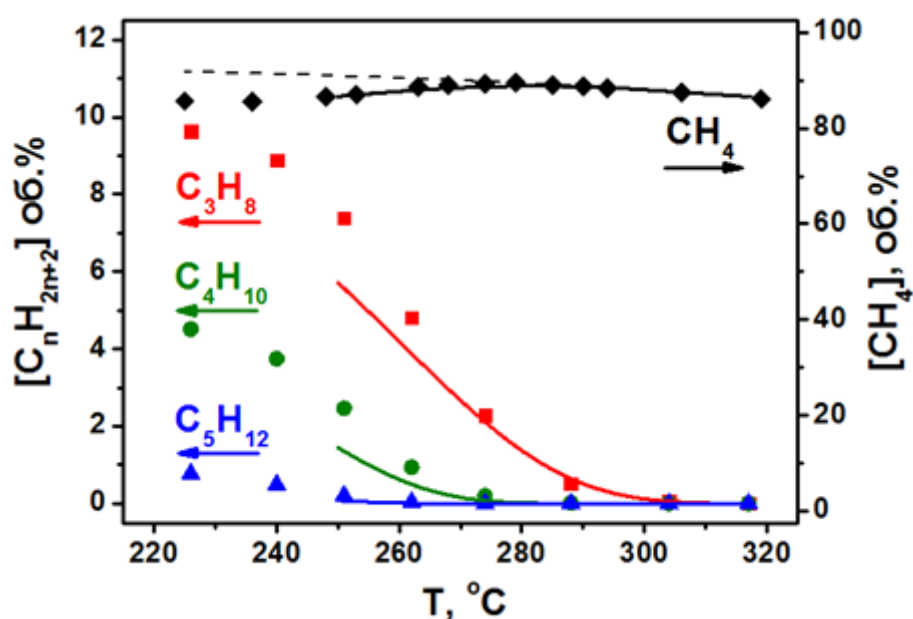


Рис. 2. Температурная зависимость выходных концентраций метана, пропана, бутана и пентана (в расчете на сухую смесь) при конверсии модельной смеси (5.9 об.% C_3H_8 , 53.1 об.% CH_4 , 41 об.% H_2O) на Ni-содержащем катализаторе. Условия реакции: $P = 1$ бар, $GHSV = 3000$ ч⁻¹; начальные концентрации (об. %): CH_4 – 49.56, C_3H_8 – 5.9, C_4H_{10} – 2.95, C_5H_{12} – 0.59, H_2O – 41. Точки – эксперимент, сплошные линии – моделирование, пунктирная линия – равновесное значение.

На основании результатов моделирования и экспериментальных данных, предложены условия проведения реакции для конверсии ПНГ в топливный газ, или в газ, пригодный для трубопроводного транспорта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-43-543136. В части оценки перспектив применения, работа поддержана Стипендией Президента РФ СП-922.2016.1 (Потемкин Д.И.).

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ БИОЭТАНОЛА

Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А.

*Институт катализа СО РАН, пр-т Ак. Лаврентьева-5, Новосибирск, 630090, Россия,
e-mail: sa_r_dana@mail.ru*

Технология малотоннажного производства этилена каталитической дегидратацией биоэтанола, получаемого из возобновляемых биоресурсов, не привязана к источникам нефтехимического сырья и обладает высоким экономическим потенциалом, в частности, для производства продуктов с высокой добавочной стоимостью. В настоящее время процесс дегидратации этанола развивается как в направлении исследования и уточнения механизма реакции, так и в направлении разработки технологических аспектов процесса на различных катализаторах.

В настоящей работе обсуждаются результаты технологических исследований процесса каталитической дегидратации биоэтанола, в том числе биоэтанола 2-го поколения, а также возможности применения биоэтилена для синтеза ценных целевых продуктов - полиэтилена и многослойных углеродных нанотрубок.

Экспериментальные исследования процесса получения биоэтилена каталитической дегидратацией биоэтанола проведены в трубчатом реакторе, при вариации загрузки катализатора 0,3-1,0 л, температуры теплоносителя 390-450°C и расхода этанола 1,5–2,5кг/ч. Благодаря высокой стабильности в условиях дегидратации концентрированного этанола катализаторы на основе оксида алюминия (ОА) считаются перспективными для промышленного применения ^[1]. В работе был использован ОА катализатор, разработанный в ИК СО РАН ^[2-4]. Определены оптимальные условия, обеспечивающие получение биоэтилена с минимальным содержанием побочных продуктов. Показано, что в биоэтилене при конверсии этанола выше 98–99% увеличивается содержание побочных продуктов, что практически не влияет на выход этилена, однако значительно усложняет кондиционирование продуктового этилена до требуемой чистоты. Биоэтилен, полученный в оптимальных условиях, был успешно использован для последующего синтеза целевых продуктов. Проведено сравнительное тестирование биоэтанола 2-го поколения и коммерчески доступного этанола в процессе получения этилена на ОА катализаторах. Показано, что отсутствие следов Na и содержание органических примесей не более 0,02 г/л позволяет получать этилен с высоким выходом ^[5].

Литература:

- [1]. Яковлева И.С., Банзаракцаева С.П. и др. // Кат. в пром. 2015. 16 (1). С. 57-73.
- [2]. Исупова Л.А., Данилевич В.В. и др. // Патент 2609263 (РФ), 2015 г.
- [3]. Чумаченко В.А., Овчинникова Е.В. // Кат. в пром. 2015. 6 . С. 31-36.
- [4]. Овчинникова Е.В., Исупова Л.А. и др. // ЖПХ. 2016. Т. 89, №5. С. 545–552.
- [5]. Skiba E.A., Vaibakova O.V., et al. // Chem. Eng. J. 2017. V.391. P. 178-186.

**СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Sn И Pd-Ga ЧАСТИЦ, НАНЕСЕННЫХ НА Г Al_2O_3**

Бондарчук И.С.¹, Курзина И.А.¹, F.J. Cadete Santos Aires²,

*1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

*2 – Institute of research on catalysis and the environment – IRCELYON, Lyon, France
ivanich_91@mail.ru*

В настоящее время активные, селективные и стабильные катализаторы на основе благородных металлов, нанесенные на различные типы носителей, имеют большие перспективы применения. В химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности, а также при очистке газообразных выбросов предприятий и выхлопных газов автотранспорта от токсичных веществ широко используют металлические частицы, нанесенные на различные типы носителей. В качестве носителей для металлических частиц чаще всего применяют SiO_2 и Al_2O_3 . В частности, с их участием проводят крупнотоннажные каталитические процессы гидрирования, окисления, крекинга, риформинга. Среди наиболее активных каталитических систем в процессах гидрирования непредельных органических соединений и глубокого окисления углеводородов одно из ведущих мест занимают палладиевые катализаторы. Для палладиевых катализаторов в качестве носителей широкое применение нашли оксиды переходных металлов CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 [1-3].

Особый научный интерес представляют вопросы, связанные с синтезом биметаллических систем на основе палладия. Как известно, свойства металлических наночастиц зависят от ряда факторов, среди которых одним из наиболее важных являются метод синтеза. Метод синтеза приобретает определяющее значение при получении биметаллических наночастиц, содержащих палладий, на поверхности различных носителей. Однако, несмотря на возрастающий интерес к биметаллическим каталитическим системам, содержащим палладий, на сегодняшний день практически отсутствуют доступные и универсальные методики их получения в нанометровом диапазоне. Разработка новых методик синтеза нанесенных биметаллических катализаторов, содержащих в своем составе наночастицы палладия, является одной из актуальных задач современного гетерогенного катализа и материаловедения [4-5].

В данной работе рассмотрены особенности синтеза биметаллических наночастиц на основе систем Pd-Sn и Pd-Ga, которые имеют большие перспективы в качестве гетерогенных катализаторов процессов селективного окисления углеводородов. В качестве прекурсоров палладия, олова и галлия использовались ацетилацетонатные комплексы $[Pd(acac)_2]$, $Sn(acac)_2Cl_2$ и $Ga(acac)_3$, что обусловлено возможностью формирования более высокой дисперсности активного компонента на поверхности

УД-6

носителя, по сравнению с предшественниками на основе неорганических солей металлов. Термические обработки включали следующие последовательные стадии: разложение в атмосфере N_2 при температуре 500 °С в течение 2 ч, прокаливание в атмосфере O_2 при температуре 350 °С в течение 2 ч., удаление O_2 в потоке N_2 в течение 30 мин при температуре при комнатной температуре, восстановление в атмосфере H_2 при 500 °С в течение 2 ч.

В работе проведен синтез Pd и биметаллических наночастиц Pd-Me (Me=Sn, Ga) на поверхности $\gamma-Al_2O_3$. Представлена методика синтеза биметаллических Pd-Sn, Pd-Ga систем, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, которая заключается в совместном нанесении металлоорганических солей соответствующих металлов из раствора в толуоле. Комплексом физико-химических методов проведено сравнительное изучение свойств монометаллических Pd и биметаллических Pd-Sn, Pd-Ga наночастиц, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$. Элементный анализ показал, что использование органического растворителя (толуола) позволяет провести полное нанесение активных компонентов и соотношение компонентов в нанесенной фазе соответствует исходно заданному количеству (1,2 масс. %). Установлено формирование монометаллических и биметаллических частиц, размером 3-5 нм, с узким распределением по размерам, по всей поверхности носителя. Предложен механизм формирования биметаллических частиц на поверхности γ -оксида алюминия.

Проведенные исследования показали, что использование метода, основанного на использовании растворов ацетилацетонатов в толуоле в качестве прекурсоров и последующих стадий обработки в азоте, кислороде и водороде позволяет формировать частицы нанометрового размера равномерно распределенных по поверхности носителя с узким распределением по размерам. Разработанный в работе метод является эффективным и может быть рекомендован для получения биметаллических частиц.

Исследование выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ в рамках проекта 8.2.06.2017 «Создание новых функциональных материалов и технологий направленной модификации поверхности органических, полимерных материалов и композитов на основе возобновляемого сырья»

Литература:

- [1] В. И. Бухтияров, М. Г. Слинько, Успехи химии 70, 2 (2001) 167
- [2] С. П. Губин, Российский химический журнал 50, 4 (2006) 46
- [3] А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов, Российский химический журнал 50, 4 (2006) 140
- [4] О. Г. Эллерт, М. В. Цодиков, С. А. Николаев, В. М. Новоторцев, Успехи химии 83, 8 (2014) 718
- [5] В. П. Анаников, В. И. Бухтияров, В. А. Лихолобов, А. Ю. Стахеев и др., Успехи химии 83, 10 (2014) 885

ГИДРОЛИЗ-ОКИСЛЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ МО-V-P ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Громов Н.В.^{1,2}, Медведева Т.Б.¹, Родикова Ю.А.¹, Жижина Е.Г.¹, Таран О.П.^{1,2},
Пармон В.Н.^{1,3}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет, Россия

3 – Новосибирский государственный университет, Россия

e-mail: gromov@catalysis.ru

Растительная биомасса – перспективный альтернативный источник сырья для производства биотоплив. Биомасса и ее производные содержат достаточно большое количество кислорода, что делает необходимым применение значительное количество восстановителей, в качестве которых традиционно используют молекулярных водород. H_2 обычно производят из невозобновимого сырья (природный газ, нефть), а применение водорода сопряжено с рядом его недостатков, например трудностями при хранении и транспортировке. Муравьиная кислота (МК) может использоваться вместо H_2 как восстановитель или источник водорода в процессах производства биотоплив. Необходимо подчеркнуть, что МК может быть получена из растительного сырья в ходе одностадийного «one-pot» процесса гидролиза-окисления. В данной работе превращения биомассы предлагается осуществлять в присутствии бифункциональных катализаторов «зеленой химии» на основе растворов Мо-V-P гетерополикислот (ГПК).

Целью настоящего исследования стало изучение влияния реакционных условий, кислотности и окислительных свойств ГПК катализаторов на кинетику образования и выходы муравьиной кислоты в одностадийном процессе гидролиза-окисления растительной биомассы.

В работе испытаны ГПК состава $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (ГПК-2), $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$ (Со-ГПК-2), $H_{11}P_3Mo_{16}V_6O_{76}$ (ГПК-6') и $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10'), полученные из стехиометрических количеств V_2O_5 , MoO_3 , H_2O_2 и H_3PO_4 . Катализаторы испытаны в автоклаве в превращениях распространенных полисахаридов целлюлозы и крахмала, а также объектов растительной биомассы (мискантус, древесина осины, и др.), при различных температурах (130-180 °С) и давлениях воздуха (10-50 атм.) [1].

ВЭЖХ анализ реакционных смесей показал, что МК является основным продуктом гидролиза-окисления растительной биомассы. Обнаружены небольшие количества формальдегида (<5%), а также уксусной кислоты и глюкозы (<1%). Для определения оптимальной температуры переработки целлюлозы проведены эксперименты при 130-180 °С и давлении воздуха 10 атм. в присутствии катализатора $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$. Оптимальная температура переработки целлюлозы составила 150-160 °С. Проведение длительных экспериментов в течение 11 часов при 50 атм. и оптимальной температуре показали высокую стабильность МК в условиях реакции. Определена энергия активации гидролиза-окисления целлюлозы, которая составила 66 кДж/моль. Влияние

УД-7

давления на превращение целлюлозы исследовано при 150 °С в присутствии катализатора $\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$. Показано, что давление не влияет на скорость реакции или форму кинетических кривых, но определяет максимальный выход целевого продукта. Наибольший выход МК при превращении целлюлозы составил 65% в оптимальных условиях (150-160 °С и 20-50 атм. давления воздуха) [1]. Для определения влияния кислотности на кинетику накопления МК, проведены эксперименты при постоянном содержании атомов ванадия. Обнаружена линейная зависимость начальной скорости реакции от pH. Наибольшая скорость реакции наблюдалась в присутствии катализатора, дающего наиболее кислотную среду. Для определения влияния содержания ванадия на скорость реакции проведены испытания катализатора $\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ при различных концентрациях. Для предотвращения влияния кислотности эксперименты проведены при постоянном pH 1.50. Скорость процесса линейно возрастает с уменьшением соотношения глюкозы к ванадию до значения 6:1, после чего изменение скорости процесса не наблюдается [1]. Предложен механизм изученного процесса гидролиза-окисления целлюлозы в МК.

В оптимальных условиях (150 °С и 20 атм. давления воздуха) в присутствии катализатора $\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ проведены исследования по переработке целлюлозосодержащих образцов растительной биомассы (Рисунок 1). Наилучших результатов удалось добиться при использовании в качестве субстрата древесины осины и мискантуса. Выходы муравьиной кислоты после 7 часов реакции составили 53% и 43% соответственно. Эти результаты в несколько раз лучше по сравнению с опытами, с которых в качестве субстрата использовалась сульфатная неактивированная целлюлоза (выход МК 30%).

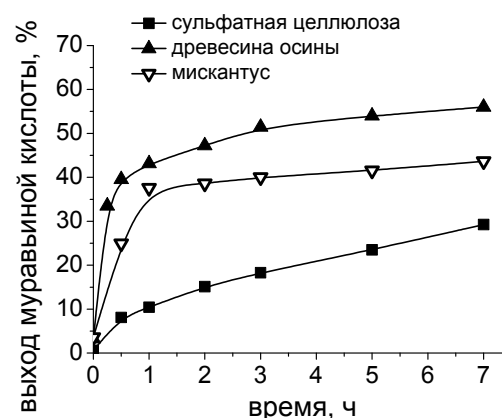


Рисунок 1. Кинетические кривые накопления МК в превращении растительной биомассы (150 С, 20 атм. воздуха, $\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$)

Проведены исследования по переработке полисахарида крахмала (100-150 °С, 20-50 атм. воздуха). Выполнен поиск оптимальных условий реакции. Достигнут выход МК 50%

Исследование переработки целлюлозы и растительной биомассы выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-01022). Исследования переработки крахмала проводятся при поддержке проекта **РНФ** № 17-73-30032.

Литература:

[1] N.V. Gromov, O.P. Taran, I.V. Delidovich, et. al., Catal. Today 278 (2016) 74-81.

ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В МУРАВЬИНУЮ КИЛОТУ НА Fe- И Cu-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5

Болтенков В.В.¹, Таран О.П.^{1,2}, Яшник С.А.¹, Пархомчук Е.В.^{1,3}, Бабушкин Д.Э.^{1,3},
Пармон В.Н.^{1,3}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: vadim_boltenkov@catalysis.ru

Метан является самым распространенным углеводородом на нашей планете (круговорот углерода $\sim 10^9$ тонн в год) [1]. Однако вовлечение его в промышленное производство затруднено инертностью молекулы метана, энергия диссоциации связи C-H которой равна $440 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2]. Эти факторы делают проблему активации метана одной из важнейших фундаментальных проблем химии [3]. Бактерии-метанотрофы, с помощью железо- и медьсодержащих ферментов - метанмонооксигеназ, способны окислять метан, при комнатной температуре, атмосферном давлении кислородом воздуха в качестве окислителя [4]. В связи с этим биомиметический подход в поиске эффективных катализаторов на основе железа и меди для функционализации метана является наиболее перспективным.

Целью данной работы является выявление влияния морфологии и структуры активных центров Fe- и Cu-содержащих цеолитов ZSM-5 на их каталитические свойства в реакции парциального пероксидного окисления метана в муравьиную кислоту и другие оксигенаты. В работе использовались катализаторы, различающиеся по своей морфологии, до и после активации каталитических центров раствором щавелевой кислоты, а также с дополнительным нанесением меди в виде изолированных ионов и аммиачных комплексов.

Для всех железосодержащих катализаторов после активации щавелевой кислотой, приводящей к формированию дополнительных FeO_x -нанокластеров (по данным ЭСДО) и увеличению общей кислотности (по данным термопрограммируемой десорбции NH_3), наблюдается увеличение TOF (как для разложения пероксида водорода, так для конверсии метана), снижение селективности по CO_2 и метанолу, при одновременном существенном увеличении селективности по муравьиной кислоте. Дополнительные исследования реакций окисления интермедиатов (метан, муравьиная кислота), позволили предположить, что в разложении H_2O_2 и адсорбции CH_4 участвуют одни и те же Fe-содержащие центры, как и для In- и Zn-содержащих ZSM-5 [5, 6]. А присутствие метана приводит к изменению маршрута разложения H_2O_2 с радикального (фентоновского типа) на гетеролитический [7, 8].

УД-8

Введение меди в состав цеолитов приводит к увеличению конверсии метана и пероксида водорода, однако удельная активность снижается из-за значительного увеличения содержания активных компонентов. Введение аммиачных комплексов приводит к изменению pH реакционного раствора с кислого на щелочной и изменению порядка реакции разложения пероксида водорода с первого на нулевой, что свидетельствует об изменении механизма реакции. Катализаторы с аммиачными комплексами меди оказались менее активными. Эксперименты с варьированием pH показали, что указанные изменения связаны с изменением кислотности среды. Основным продуктом реакции окисления метана в присутствии медьсодержащих катализаторов при pH 9 является метилгидропероксид, селективность образования которого падает при уменьшении pH. Снижение pH реакционного раствора меди приводит к значительному увеличению конверсии метана и повышению селективности по муравьиной кислоте.

Полученные результаты продемонстрировали, что активность и селективность катализаторов по реакционным продуктам для железосодержащих катализаторов зависят от трех ключевых факторов: площади внешней поверхности кристаллитов, количества Бренстедовских кислотных центров и количества оксидных кластеров Fe. Введение меди увеличивает конверсию как H_2O_2 , так и метана, однако при этом значительно снижается удельная активность катализаторов. Изменение механизмов реакции при введении аммиачных комплексов меди обусловлено изменением pH реакционной среды. Метан и муравьиная кислота превращаются по гетерогенному маршруту, при этом активный центр образуется через взаимодействие оксо-кластеров Fe с H_2O_2 . В случае окисления метанола преобладает радикальный механизм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-73-39932.

Литература:

- [1] R.K. Thauer, *Angew. Chem.* 49 (2010) 6712–6713.
- [2] S.J. Blanksby, G.B. Ellison, *Chem. Res.* 36 (2003) 255.
- [3] А.Е. Шилов, А.А. Штейман, *Усп. Химии.* 81 (2012) 291–316.
- [4] J.M. Bollinger, *Nature.* 465 (2010) 40–41.
- [5] S.S. Arzumanov, I.B. Moroz, D. Freude, J. Haase, A.G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 14427–14432.
- [6] A.A. Gabrienko, S.S. Arzumanov, M.V. Luzgin, A.G. Stepanov, V.N. Parmon, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 24910–24918.
- [7] A.Ya. Sychev, V.G. Isak, *Rus. Chem. Rev.* 64 (1995) 1105–1130.
- [8] A.B. Sorokin, E.V. Kudrik, L.X. Alvarez, P. Afanasiev, J.-M.M. Millet, D. Bouchu, *Catal. Tod.* 157 (2010) 149–154.

МОРФОЛОГИЯ УГЛЕРОДА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ НА МЕТАЛЛАХ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Чичкань А.С.², Чесноков В.В.¹

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

2 – Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,

Кемерово Россия

e-mail: AlexCsh@yandex.ru

В связи с истощением запасов легких нефтей постоянно увеличивается доля поступающих на переработку тяжелых, поэтому растет объем нефтяных остатков, получаемых после стандартной нефтепереработки. Совершенствование существующих и разработка новых технологий, направленных на увеличение глубины переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков является весьма актуальной задачей [1].

Одним из традиционных методов переработки особо тяжелых фракций нефти является коксование. Производство нефтяного кокса в России в основном осуществляется на установках замедленного коксования (УЗК). Сырьем служат тяжелые фракции нефти, образующиеся в результате атмосферной и вакуумной перегонки нефти (мазуты, полугудроны, гудроны и др.). Одним из направлений совершенствования технологии глубокой переработки тяжелых углеводородных нефтяных остатков методом коксования является использование каталитических добавок, которые могут существенно влиять на выход легких дистиллятных фракций. Так, в работе [2] исследовано влияние иницирующих добавок (ферросфер летучих зол ТЭЦ) и соотношения уголь/мазут в исходном сырье на выход дистиллятных фракций в ходе совместного крекинга бурого угля и мазута. Использование каталитических добавок при термоллизе тяжелых фракций нефти существенно влияет не только на выход легких дистиллятных фракций, но и на качество получаемых твердых углеродных материалов. Как известно, в ходе каталитического пиролиза легких углеводородов в зависимости от природы используемых катализаторов и условий проведения пиролиза возможно образование углеродных нановолокон или нанотрубок [3, 4]. Природа образующегося в ходе каталитического углеродного материала должна влиять и на последующую кристаллизацию и графитизацию получаемого кокса. Однако закономерности образования каталитического углерода из высокомолекулярных углеводородов изучены мало [5, 6]. В то же время можно ожидать, что гетерогенные катализаторы на основе металлов подгруппы железа, активно воздействующие на пиролиз легких углеводородов, должны оказаться активными и при пиролизе тяжелых углеводородов и тем самым являться инструментом управления процессами коксования.

УД-9

В настоящей работе исследовано влияние металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni), нанесенных на мезопористый синтетический углеродный носитель «Сибунит», на каталитический пиролиз высокомолекулярных (гексан, ундекан) углеводородов с получением углеродных наноматериалов.

Методом пропитки приготовлены катализаторы NiO/Сибунит, CoO/Сибунит, Fe₂O₃/Сибунит с различным содержанием нанесенных оксидов. Приготовленные катализаторы исследованы в реакции пиролиза C₆-C₁₁ (гексана, ундекана) алканов приводящему к образованию углеродных нановолокон. Установлено, что активность катализаторов в образовании углерода из высокомолекулярных углеводородов меняется в следующем порядке: 10%NiO/Сибунит > 10%CoO/Сибунит > 10%Fe₂O₃/Сибунит.

Установлено, что на катализаторах NiO/Сибунит из паров высокомолекулярных парафиновых углеводородов отлагается углерод в форме углеродных нановолокон с диаметром 10-80 нм. Исследованы морфология углерода, отложившегося на катализаторе 10%CoO/Сибунит из гексана и ундекана. Установлено, что углерод на кобальте отлагается в виде двух морфологических форм: 1 - углеродных нанотрубок, 2 - углеродных нановолокон со стопчатой структурой. Решающее влияние на морфологию образующегося углерода оказывают размеры частиц металлического кобальта.

Установлено, что на катализаторе 10% Fe₂O₃/Сибунит из гексана и ундекана отлагается углерод в виде углеродных нанотрубок или нановолокон. При этом диаметр углеродных нановолокон превышает диаметр нанотрубок. За образование углеродных нановолокон с большим диаметром ответственны частицы карбида железа, а за более тонкие углеродные нанотрубки – металлическое железо.

Таким образом, можно ожидать, что ввод высокодисперсных металлических катализаторов в состав тяжелых нефтяных остатков во время проведения процесса замедленного коксования даст возможность влиять на формирования высокоструктурированных углеродных материалов. Это позволит получать нефтяной кокс с новыми физико-химическими свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке **РНФ** в рамках научного проекта № 17-73-30032.

Литература:

- [1] В.Г. Сурков, Г.С. Певнева, А.К. Головки, Нефтепереработка и нефтехимия. № 12 (2015) 6.
- [2] S.R. Kelemen, M. Siskin, M.L. Gorbaty, D.T. Ferrughelli, P.J. Kwiatek, L.D. Brown, C.P. Eppig, R.J. Kennedy, Energy Fuels. V.21. № 2. (2007) 927.
- [3] Чесноков В.В., Буянов Р.А. //Успехи химии. 2000. Т.69. №7. С.675-692
- [4] Буянов Р.А., Чесноков В.В. //Катализ в промышленности. 2006. №2. С.3-15
- [5] Takahashi Y., Fujita H., Lin W-H., Li Y-Y., Fujii T., Sakoda A. // Chemistry and materials science. 2009. V. 16. P.57.
- [6] Westrich T.A., Chen X., Schwank J.W. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V.386. P.83-93.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Субоч А.Н.¹, Черепанова С.В.¹, Кибис Л.С.¹, Стонкус О.А.¹, Свинцицкий Д.А.¹, Романенко А. И.², Шмаков А.Н.¹, Лисицын А.С.¹, Исмагилов З.Р.¹, Подъячева О.Ю.¹

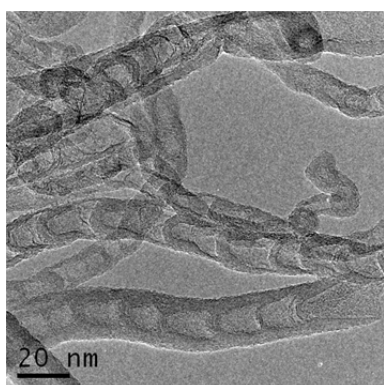
1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

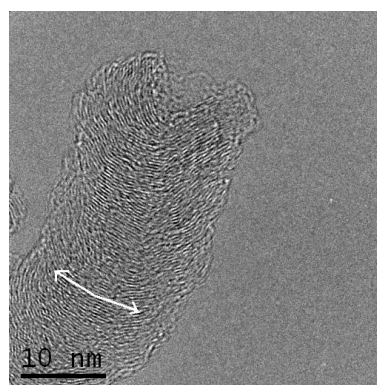
e-mail: arina@catalysis.ru

В настоящее время среди графитоподобных углеродных наноматериалов наиболее известными и, соответственно, изученными являются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) [1]. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам они весьма перспективны для применения в качестве носителей катализаторов, адсорбентов, в областях нанoeлектроники и сенсоров, а также в составе композитов различного назначения. Как правило, для их успешного использования в составе композитов требуется их предварительное модифицирование, например, путем допирования гетероатомом – азотом [2].

В данной работе приведен сравнительный анализ свойств азотсодержащих углеродных нановолокон (N-УНВ) и азотсодержащих углеродных нанотрубок (N-УНТ), полученных путем разложения простой этилен-аммиачной смеси на металлических катализаторах. С увеличением содержания аммиака в реакционной смеси увеличивается количество азота как в N-УНТ, так и в N-УНВ, причем максимальное содержание азота в обоих случаях достигало ≈ 7 ат.%. Методом РФЭС установлено, что азот присутствует в обоих материалах в 3 основных состояниях: пиридиновом, пиррольном и графитоподобном. Согласно методу ПЭМ N-УНТ обладают бамбукоподобной структурой (рис.1а), а для N-УНВ характерна коаксиально-коническая упаковка графитовых слоев (рис.1б).



а



б

Рисунок 1. ПЭМ фотографии: а) N-УНТ, полученных разложением смеси 40% C_2H_4 /60% NH_3 на катализаторе 62Fe-8Ni-30Al₂O₃; б) N-УНВ, полученных разложением смеси 40% C_2H_4 /60% NH_3 на катализаторе 65Ni-25Cu-10Al₂O₃.

УД-10

Методом EELS было обнаружено, что азот в N-УНТ распределен равномерно, а в N-УНВ – неравномерно. Эти данные объясняются различным механизмом роста N-УНВ и N-УНТ, что было показано исследованием катализаторов в процессе роста методом РФА *in situ*. Получено, что с ростом содержания азота в N-УНТ проводимость монотонно уменьшается, вследствие увеличения дефектности структуры. В случае N-УНВ наблюдается экстремальный вид зависимости проводимости от содержания азота, поскольку при малом содержании азота присутствуют протяженные области без дефектов.

С помощью детального рентгенофазового анализа установлено наличие упорядоченных дефектов в N-УНТ и их отсутствие в N-УНВ. Проведенное компьютерное моделирование структуры N-УНТ с использованием фазы графитоподобного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и турбостратного разупорядочения позволило предложить модель пространственно упорядоченных дефектов в слое N-УНТ, состоящих из кластеров углеродных вакансий и пиридинового азота.

Проведен сравнительный анализ использования N-УНТ и N-УНВ в качестве носителей палладиевого катализатора в реакциях разложения муравьиной кислоты и гидрирования нитробензола.

Литература:

[1] D.S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* 113 (2013), 5782.

[2] G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, S. Mentus, *Progress in Material Science* 69 (2015), 61.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНСОЛЬВЕНТНЫХ ЛИГНИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мирошникова А.В.

*1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24, Россия
e-mail: miroshnikova35@gmail.ru*

Введение

Одним из основных компонентов растительной биомассы является лигнин, содержание которого в древесине достигает 30 мас.%. Реализованные в промышленности и разрабатываемые в настоящее время технологии химической переработки древесины направлены на трансформацию в целевые продукты, преимущественно, целлюлозы, при этом лигнин остается крупнотоннажным отходом, для которого отсутствуют высокотехнологичные методы переработки.

Эффективным методом деполимеризации лигнина является терморастворение в органических растворителях, таких как низшие алифатические спирты, находящихся в сверхкритическом состоянии. В этом процессе спирты не только экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, но и способны их алкилировать, предотвращая вторичные реакции образования высокомолекулярных веществ. Использование катализаторов позволяет интенсифицировать деструкцию лигнина и увеличить выход жидких продуктов.

В настоящей работе изучено влияние никельсодержащих катализаторов на термические превращения органосольвентных лигнинов в сверхкритических спиртах при температуре 300^oC. Образующиеся жидкие продукты исследованы методами хромато - масс - спектрометрии и ¹³C ЯМР-спектроскопии.

Методика эксперимента

В работе использовали ацетонлигнин и этаноллигнин, выделенные из древесины осины. Выход ацетонлигнина составил 6,1 мас.%, а выход этаноллигнина 12,5 мас.%, что составляет 29,5 и 56 мас.% от содержания лигнина Класона в исходной древесине, соответственно. Для испытания выбраны катализаторы NiCuMo/SiO₂ с различным содержанием Mo, полученные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Термические превращения ацетонлигнина в н-бутаноле и этаноллигнина в этаноле проводили во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л, в который загружали 3 г лигнина, 0,3 г катализатора и 30 мл спирта. Процесс проводили при температуре 300 °C и рабочем давлении 6,3 МПа (в этаноле) и 5,8 МПа (в бутаноле). После охлаждения продукты превращения этаноллигнина количественно выгружали из автоклава

УД-11

вымыванием этанолом. Твердый остаток отфильтровывали и последовательно экстрагировали его этанолом и бензолом. Продукты превращения ацетонлигнина количественно выгружали вымыванием бутанолом. Твердый остаток последовательно экстрагировали гексаном, диэтиловым эфиром и ацетоном.

Результаты и обсуждение

Установлено, что конверсия ацетонлигнина и этаноллигнина в среде сверхкритических спиртов при температуре 300°C и давлении 6,3 МПа в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂30 достигает 93 и 95 мас.%, соответственно. Максимальный выход жидких продуктов (79,9мас.%) наблюдался в опытах с этаноллигнином в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂30(рис. 1 В).

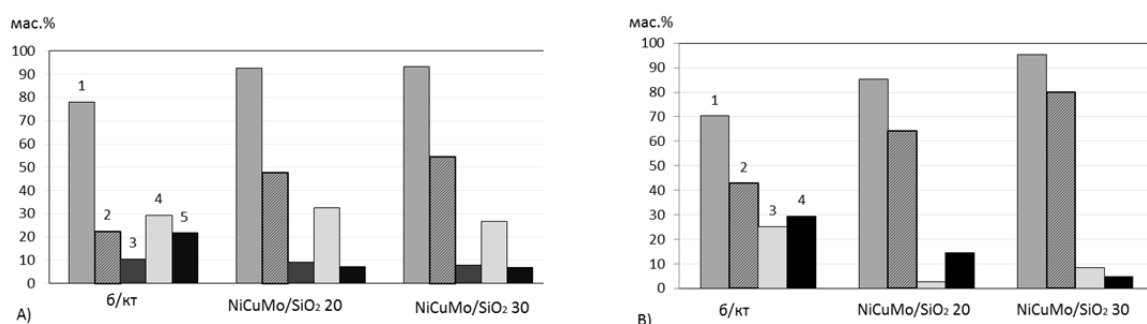


Рисунок 1.А - Влияние катализаторов на конверсию (1) ацетонлигнин в бутаноле и выход гексанрастворимых (2), растворимых в диэтиловом эфире (3), ацетонрастворимых (4), твердых (5) продуктов; В- Влияние катализаторов на конверсию (1) этаноллигнина в этаноле и выход бензолрастворимых (2), этанолрастворимых (3) и твердых (4) продуктов.

Исследование гексанрастворимых фракций жидких продуктов конверсии ацетонлигнина и бензолрастворимых продуктов конверсии этаноллигнина методом ГХ-МС показало, что они содержат более 80 индивидуальных соединений среди них преобладают кислородосодержащие соединения, представленный метоксибензолами и сложными эфирами карбоновых кислот.

По данным ¹³C ЯМР-спектроскопии образование жидких продуктов в присутствии катализаторов сопровождается разрывом связи β-O-4 между структурными фрагментами ацетонлигнина и снижением содержания метоксильных групп в синрингильных структурных единицах образующихся продуктов.

Работа выполнена под руководством д.х.н. Кузнецова Б.Н., при участии к.х.н. Шарыпова В.И., к.х.н. Береговцовой Н.Г., к.х.н. Барышникова С.В.

ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭТАНОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Пестунов А.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия
e-mail: a.v.p_icct@gmail.com*

Введение

Одним из перспективных направлений переработки лигноцеллюлозной биомассы является её термическая конверсия в сверхкритических органических растворителях. В последнее десятилетие активно изучается термопревращение лигноцеллюлозной биомассы в среде сверхкритического этанола, который может быть получен в процессе переработки биомассы. В данной работе рассматривается влияние состава высококремнеземистых цеолитов и механической активации смеси древесины и цеолитного катализатора на конверсию древесины осины в среде суперкритического этанола и состав жидких, газообразных и твердых продуктов.

Экспериментальная часть

В работе использовали воздушно сухую древесину осины, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 46,3–целлюлозы; 20,4–лигнина; 24,1–гемицеллюлоз; 3,6–водорастворимых веществ; 5,2–экстрактивных веществ; 0,5–золы. В качестве катализаторов использовали высококремнеземные цеолиты в H-форме с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30-100$, синтезированные в институте химии нефти СО РАН.

Смесь опилок осины (5 г) и цеолитный катализатор (0.5 г) активировали в планетарной мельнице (АГО-2) в течение 30 минут. Термопревращение проводилось в автоклаве высокого давления при температурах 270 и 350°C при рабочем давлении 4.0–20.8 МПа. Твердые продукты реакции изучались методами РФС и СЭМ, растворимые и газообразные продукты исследовались методами ГХ/МС и ГХ соответственно.

Результаты и обсуждение

Было обнаружено, что мехактивация смеси древесины осины и цеолитного катализатора приводит к значительному уменьшению размера частиц древесины и катализатора. Также наблюдалась аморфизация структуры биомассы осины и повышалась однородность распределения частиц катализатора в смеси.

Изучено влияние соотношения Si/Al в цеолитном катализаторе и условий проведения термопревращения в этаноле (температура, давление, время) на выход и состав жидких, газообразных и твердых продуктов. Установлено что при оптимальных условиях процесса (270°C, 6.4 МПа) в присутствии катализатора увеличивается степень

УД-12

конверсии древесины до 86%, выход жидких продуктов с т.к.<180°C до 63% и содержание этанолрастворимых производных фурана (5-ГМФ до 17.5%, фурфурол до 13.5%). Кроме того катализаторы промотируют реакции этерефикации кислот получаемых из углеводов. Наибольшую эффективность в получении жидких продуктов продемонстрировал катализатор H-HSZ-30 (Si/Al=30), обладающий наибольшим количеством кислотных групп.

При температуре 270°C повышение давления с 4 до 21 МПа увеличивает конверсию древесины до 90 мас.%. При повышении рабочего давления изменяется выход фракции жидких продуктов откипающих при температуре <180°C и >180°C. Максимальный выход фракции, выкипающей при температурах ниже 180°C достигается при давлении 6.4 МПа. Дальнейшее увеличение давления приводит к увеличению выхода фракции, выкипающей при температурах выше 180°C. Повышение температуры до 350°C приводит к снижению выхода жидкой фракции и увеличению выхода газообразных продуктов и кокса.

Заключение

Совместная механическая активация смеси катализатора и древесины осины в планетарной мельнице приводит к увеличению выхода легкокипящей фракции жидких углеводородов в процессе конверсии древесины в среде суперкритического этанола. Наиболее высокую эффективность в получении жидких углеводородов продемонстрировал катализатор с соотношением Si/Al=30, обладающий наибольшим количеством кислотных центров. Найдены оптимальные условия процесса (температура 270°C, давление 6.4 МПа) обеспечивающие высокую конверсию древесины (86%) и выход жидких продуктов с т.к.<180°C (63%). При этом в значительном количестве образуются кислородсодержащие органические соединения в результате взаимодействия с этанолом продукты деполимеризации полисахаридов и лигнина древесины.

Полученные результаты открывают новые возможности для использования твердых катализаторов для переработки лигноцеллюлозной биомассы.

Работа выполнена под руководством д.х.н. Кузнецова Б.Н., при участии к.х.н. Шарыпова В.И., к.х.н. Береговцовой Н.Г., к.х.н. Барышникова С.В.

РАСТВОРЕНИЕ-ГИДРОЛИЗ-ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОРБИТОЛ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru-ГПК/ZrO₂ И Ru-ГПК/Nb₂O₅

Толстихина Д.В.^{1,2}, Громов Н.В.^{1,2}, Медведева Т.Б.¹, Тимофеева М.Н.¹, Таран О.П.^{1,2}, Пармон В.Н.^{1,3}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет, Россия

3 – Новосибирский государственный университет, Россия

e-mail: daradasha@mail.ru

Сорбитол – многоатомный спирт, широко применяемый в фармацевтической и пищевой промышленности в качестве сахарозаменителя. Так же он является перспективной молекулой-платформой для получения ценных химических соединений, таких как изосорбит, пропилен- и этиленгликоли, молочная кислота и т.д. [1]. В данной работе исследовано получение сорбитола «one-pot» (одностадийным) методом растворения-гидролиза-восстановления целлюлозы в присутствии твердых бифункциональных катализаторов, содержащих кислотные и восстановительные центры. Перспективными катализаторами этого процесса представляются системы высокодисперсного Ru, закрепленного на поверхность оксидов ZrO₂ и Nb₂O₅, с предварительно нанесенной на их поверхность гетерополикислотой (ГПК) состава H₃PW₁₂O₄₀.

Цель данной работы заключалась в выявлении оптимального состава твердого бифункционального катализатора и условий его приготовления.

Для получения кислотных носителей катализаторов ГПК/ZrO₂ и ГПК/Nb₂O₅ оксиды ZrO₂ и Nb₂O₅ пропитывали раствором гетерополикислоты с последующей прокалкой образцов при 450°C, 550°C и 650°C (3 ч). Наночастицы Ru наносили осаждением из водного раствора RuCl₃, с последующей прокалкой в токе водорода при 250°C. Для подтверждения состава, морфологии и строения каталитических систем, катализаторы исследовались физико-химическими методами анализа (ИК, адсорбция N₂, ПЭМ, АЭС). Превращение целлюлозы в сорбитол проводили в автоклаве в гидротермальных условиях при 180°C в атмосфере H₂ (50 атм). В течении 7 часов реакции из автоклава отбирались аликвоты для анализа реакционных смесей ВЭЖХ и ООУ.

Методом низкотемпературной адсорбции N₂ (таблица 1) определены текстурные характеристики кислотных носителей (ГПК/ZrO₂ и ГПК/Nb₂O₅) и каталитических систем на основе рутения (3%Ru-ГПК/ZrO₂ и 3%Ru-ГПК/Nb₂O₅). По результатам анализа удельная поверхность и объем микропор носителей ZrO₂ и Nb₂O₅ уменьшаются после нанесения ГПК и наночастиц Ru. Методом ИК установлено исчезновение в спектрах носителей ГПК/ZrO₂ и ГПК/Nb₂O₅ полос, относящиеся к Кеггиновской структуре ГПК, что свидетельствует об образовании полиоксометаллатных структур. Высокодисперсное состояние рутения подтверждается с методом ПЭМ. Данные АЭС

УД-13

свидетельствуют о высокой стабильности катализаторов в условиях исследуемого процесса.

Результаты испытания катализаторов приведены в таблице 1. Анализ реакционных смесей методом ВЭЖХ показал, что в присутствии бифункциональных катализаторов основным продуктом реакции является сорбитол. Побочный продукт реакции маннитол. Также зафиксированы следовые количества побочных продуктов реакции - целлобиозы и глюкозы. В присутствии кислотных носителей без Ru образовывался 5-гидроксиметилфурфурол. Селективность образования сорбитола в присутствии 3%Ru-ГПК/ZrO₂ находится в диапазоне 79–83%, и увеличивается с повышением температуры прокаливания носителя от 450°C до 550°C. Выходы основного продукта находились в диапазоне 41-49%, максимальное значение достигнуто для образца 3%Ru-ГПК/ZrO₂ (550 °C). Бифункциональные катализаторы Ru-ГПК/ZrO₂ демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем Ru-ГПК/Nb₂O₅. Значения выходов сорбитола в присутствии катализаторов 3%Ru-ГПК/Nb₂O₅, ниже на 16-28% по сравнению с 3%Ru-ГПК/ZrO₂.

Таким образом, наиболее перспективным катализатором превращения целлюлозы в сорбитол представляется 3%Ru-ГПК/ZrO₂, кислотный носитель которого прокален при 550 °C.

Таблица 1

Текстурные характеристики образцов катализаторов, размер наночастиц Ru, выходы продуктов реакции и селективность их образования в процессе гидролиза-восстановления целлюлозы

Катализатор	S_{Σ} , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм	D_{Ru} , нм	Сорбитол		Маннитол		Глюкоза	
					S, %	Y, %	S, %	Y, %	S, %	Y, %
ZrO ₂	204	0.146	32	–	–	–	–	–	16	1
3%Ru-ГПК/ZrO ₂ (450°C)	55	0.051	37	0.7	79	41	15	8	3	2
3%Ru-ГПК/ZrO ₂ (550°C)	36	0.051	58	0.9	83	49	13	8	2	1
3%Ru-ГПК/ZrO ₂ (650°C)	39	0.069	70	0.9	84	46	11	6	2	1
Nb ₂ O ₅	226	0.195	31	–	–	–	–	–	33	4
3%Ru-ГПК/Nb ₂ O ₅ (450°C)	65	0,065	39	0.9	66	25	23	9	5	<1
3%Ru-ГПК/Nb ₂ O ₅ (550°C)	41	0.061	60	1.2	85	36	11	5	1	<1
3%Ru-ГПК/Nb ₂ O ₅ (650°C)	27	0.055	81	1.4	75	18	18	4	1	<1

S_{Σ} – удельная поверхность катализатора; V_{Σ} – суммарный объем пор; $D_{\text{пор}}$ – диаметр пор; D_{Ru} – размер частиц Ru; S – селективность образования продукта; Y – выход продукта.

Работы выполнены при финансовой поддержке проекта РФФИ (№14-03-00854).

Литература:

[1] Van Putten, R.-J., Van der Waal, J. C., De Jong, E., et al. Chem. Rev. 113 (2013) 1499-1597.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Казаченко А.С., Васильева Н.Ю., Левданский А.В.¹
ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
e-mail: leo_lion_leo@mail.ru

В последнее время возрастает интерес к использованию биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения, которые, как правило, более безопасны по сравнению с их аналогами, полученными синтетическим путем или выделенными из животного сырья. Растительная биомасса является постоянно возобновляемым сырьем и практически неисчерпаемым ресурсом для получения БАВ [1].

Перспективны для практического использования сульфатированные производные арабиногалактана (АГ), являющегося аналогом гепарина – вещества животного происхождения, обладающего антикоагулянтной активностью [2].

Сульфатированный арабиногалактан представляет собой водорастворимый функциональный полимер, который может использоваться как средство для адресной доставки биологически активных веществ в клетки организма.

Цель исследования – изучение реакции сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в присутствии основных катализаторов.

Сульфатирование исходного арабиногалактана осуществляли сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии мочевины, пиридина, диметилформамида, пиперидина, морфолина и в отсутствие основного катализатора. Процесс сульфатирования осуществляли в течении 3 часов при температуре 85°C при избытке сульфатирующего комплекса [3]. Результаты сульфатирования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние природы основания на содержание серы (% мас.) в сульфатированном арабиногалактане в процессе сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане

№ опыта	Основание		Содержание серы, % (мас.)
	Наименование	Константа основности	
1	диоксан	$1,2 \cdot 10^{-17}$	1,07
2	диметилформаимид	$\sim 10^{-15}$	1,94
3	мочевина	$1,51 \cdot 10^{-14}$	11,80
4	пиридин	$1,51 \cdot 10^{-9}$	3,02
5	морфолин	$2,14 \cdot 10^{-6}$	2,29
6	пиперидин	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,54

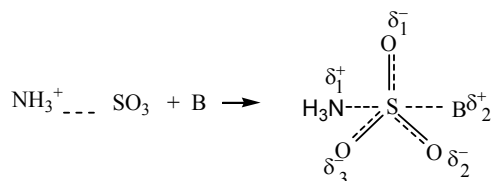
Механизм сульфатирования полисахаридов сульфаминовой кислотой мало изучен. Однако предполагается [4], что при сульфатировании спиртов реакция имеет первый порядок по сульфаминовой кислоте и нулевой по спирту. Это показывает, что лимитирующей стадией является какое-то превращение в молекуле кислоты, возможно, ее разложение на аммиак и триоксид серы.

Увеличение реакционной способности сульфаминовой кислоты в присутствии основных катализаторов объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего более высокой реакционной способностью к сульфатированию [5].

¹ Научный руководитель: д.х.н., проф. Кузнецов Б.Н.

УД-14

Скорость прямого взаимодействия спиртов с сульфаминовой кислотой ниже скорости катализируемого сульфатирования, потому что S-N связь в сульфаминовой кислоте прочнее, чем в донорно-акцепторном комплексе:



На основании полученных результатов можно предположить, что использование в качестве катализаторов сильных оснований, таких как пиперидин, морфолин приводит к меньшей степени сульфатирования арабиногалактана, очевидно, из-за образования менее реакционноспособных комплексов этих оснований с образующимся на лимитирующей стадии триоксидом серы.

Предложено использовать для реакции сульфатирования АГ сульфаминовую кислоту, которая является нетоксичным кристаллическим веществом. Для повышения сульфатирующей способности сульфаминовой кислоты использовали основной катализатор-мочевину. При сульфатировании АГ сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии основного катализатора-мочевины высокое содержание серы (до 11,9% мас.) достигается в течении 3 часов при температуре 85 °С (рис. 1).

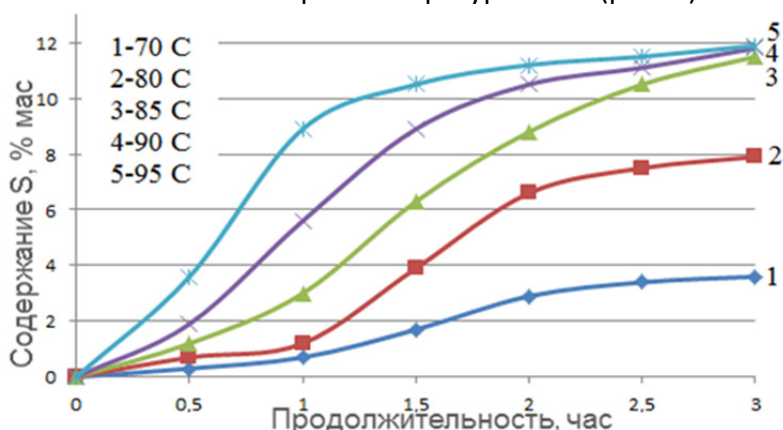


Рис. 1 – Динамика изменения содержания серы в АГ при его сульфатировании в среде «сульфаминовая кислота-мочевина-диоксан»

Таким образом, достаточно высокая степень сульфатирования арабиногалактана 11,0-11,9 % достигается при проведении процесса сульфатирования в течение 2,5-3 часов при температуре 85-90 °С при избытке сульфатирующего комплекса.

Литература:

- [1] Desai U.R. // Medicinal Research Reviews. 2004. V. 24, № 2. P. 151-181.
- [2] Дрозд Н.Н., Кузнецова С.А., Лапикова Е.С., Давыдова А.И., Макаров В.А., Кузнецов Б.Н., Бутылкина А.И., Васильева Н.Ю., Скворцова Г.П. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2008. Т. 71. № 4. С. 30-34.
- [3] Vasil'eva N.Yu., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N., Skvortsova G.P., Kazachenko A.S., Djakovitch L., Pinel C. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. - 2015. - V.41. - №7. - P.725-731.
- [4] Patent US 5478576 / С. Jung, P. Enriques, S. Palmacci, L. Josephson, J.M. Lewis // Publ. 26.12.1995
- [5] Патент РФ 2521649 / Васильева Н. Ю., Скворцова Г.П., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н., Королькова И.В., Казаченко А.С. // Опубл. 10.07.2014.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ БИОМАССЫ В СПИРТЫ НА РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Курченко Ю.В.¹, Чикунев А.В.², Приходько С. А.², Симакова И.Л.², Тимофеева М.Н.^{1,2}

1 – Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,

2 – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, (Новосибирск)

e-mail: JulyaKurchenko@mail.ru

Одной из актуальных проблем катализа является разработка эффективных подходов для региоселективного гидрирования функциональных групп в многофункциональных органических субстратах, например, селективного гидрирования С=О карбонильной группы сопряженной с двойной С=С связью. Региоселективное гидрирование фурфурола имеет важное промышленное значение, поскольку его продукты, фурфуриловый спирт (ФС) и 2-метилфуран (Рис. 1) представляют собой ценные высокооктановые добавки, широко используются в химической промышленности, а также при производстве термостойких смол, различных растворителей, лекарственных препаратов и других, важных для промышленности продуктов. Образование тетрагидрофурфурилового спирта и фурана в ходе дальнейшего гидрирования существенно снижает выход целевого ФС.

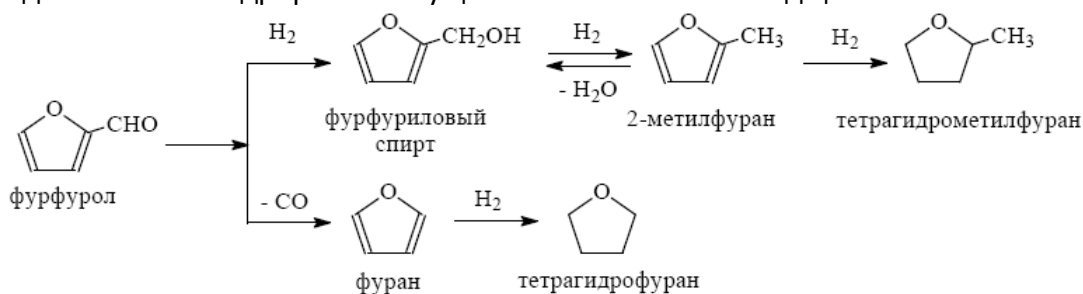


Рис. 1. Схема реакции гидрирования фурфурола

Синтез ФС обычно проводят путем гидрирования фурфурола в газовой или жидкой фазах. Гидрирование в газовой фазе применяется редко, поскольку в ходе реакции образуется большое количество побочных продуктов и происходит более высокое потребление энергии из-за необходимости испарения фурфурола. При гидрировании фурфурола в жидкой фазе на оксидном меднохромовом катализаторе при температуре 130-150⁰С, P_{H₂} 4.5-6.0 МПа получают ФС с селективностью 95% [1]. В присутствии медносиликатного катализатора процесс проводят при температуре 140⁰С, давлении водорода 3.5-5.0 МПа селективность по ФС достигает 98-99%, однако катализатор быстро дезактивируется [1].

Анализ литературы показывает, что металлы VIII-группы (Pt, Pd, Ru), нанесенные на цеолитоподобные материалы, представляют большой интерес в качестве катализаторов реакции гидрирования фурфурола [2, 3].

Целью работы является изучение реакции гидрирования фурфурола в присутствии каталитических систем на основе Ru и новых цеолитоподобных материалов, таких как никельфосфатные молекулярные сита (VSB-5), эффекта модифицирования железом (Fe-VSB-5), исследование влияния условий реакции на активность и селективность образования ФС, определение основных кинетических закономерностей и параметров реакции.

УД-15

Ru-катализаторы (3 масс.%) синтезировали нанесением $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на соответствующий носитель с последующим восстановлением гидразин гидратом, отмывкой и сушкой (110°C , 17 ч). Катализаторы исследовали физико-химическими методами ПЭМ, РФА, РФА, хемосорбции CO и низкотемпературной адсорбции N_2 .

Гидрирование фурфурола проводили в автоклаве при температуре $30\text{--}90^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=5\text{--}25$ атм в растворе 1,4-диоксана и ТГФ. Состав продуктов определяли методом ГЖХ (Хромос ГХ-1000) с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой ВР20 (60 м/0.25 мм/0.25 мкм). Идентификацию продуктов осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent Technologies 7000 GC/MS Triple Quad (капиллярная колонка 30 м/0.25 мм/0.25 мкм HP-MS).

В результате проведенных исследований найдено, что в присутствии Ru/VSB-5 и Ru/Fe-VSB-5 каталитическое гидрирование фурфурола в 1,4-диоксане протекает в мягких условиях (30°C , 5 атм) с хорошим выходом (Рис. 2) в то время как исходный носитель VSB-5, не содержащий Ru, не активен в реакции гидрирования фурфурола (Рис. 2). Согласно данным ГЖХ анализа основным продуктом реакции является ФС. Следует отметить, что частичное замещение ионов Ni на ионы железа в структуре VSB-5 заметно увеличивает активность Ru катализатора. Выход ФС при этом возрастает с 14.9% для Ru/VSB-5 до 60.9% для Ru/Fe-VSB-5 системы. Установлено, что природа растворителя и давление водорода оказывают заметное влияние на скорость гидрирования фурфурола и выход фурфурилового спирта (Рис. 2).

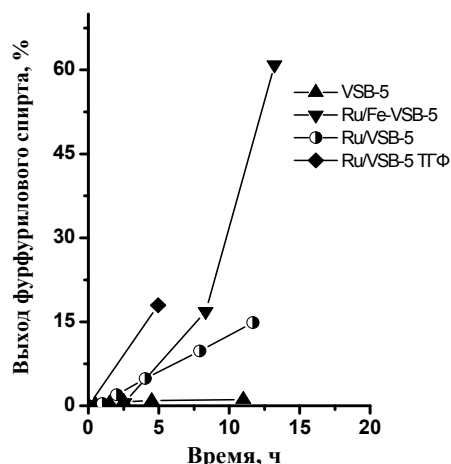


Рис. 2. Зависимость выхода фурфурилового спирта от времени реакции в присутствии катализаторов на основе Ru и VSB-5/Fe-VSB-5

Авторы признательны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований грант № 15-03-09329 за финансовую поддержку работы.

Литература:

1. Разработка технологии восстановления карбонилсодержащих соединений на многокомпонентных катализаторах http://studbooks.net/2290750/matematika_himiya_fizika/gidrirovaniiefurfurola#73.
2. Corma A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. Chem.Rev., **2007**, 107, 2411–2502.
3. H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai, M. Qiao. Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts. J. Mol. Catal. A: Chem., **2003**, 203, 267–275.

АМИНИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Демидова Ю.С.^{1,2}, Суслов Е.В.³, Симакова И.Л.^{1,2}, Можайцев Е.С.³, Волчо К.П.^{2,3},
Салахутдинов Н.Ф.^{2,3}, Симаков А.В.⁴, Мурзин Д.Ю.⁵

1 – Институт катализа СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, Новосибирск

3 – Новосибирский институт органической химии СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск

4 – Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, 22860, México, Ensenada, B.C.

5 – Университет Або Академи, FI-20500, Финляндия, Турку

e-mail: demidova@catalysis.ru

Одним из перспективных подходов для синтеза новых биологически активных аминов является получение соединений на основе компонентов биомассы. В частности у ряда сложных аминов, содержащих монотерпеноидный фрагмент, была обнаружена высокая биологическая активность, среди которых антиэпилептическая, противовирусная и анксиолитическая активности [1]. Эффективным способом получения аминов, содержащих сложные структурные фрагменты, является прямое каталитическое аминирование спиртов (Рис. 1).

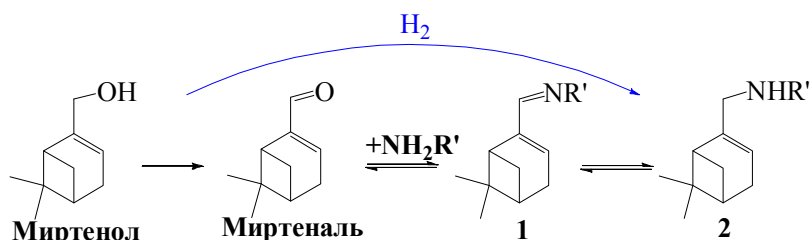


Рис.1. Схема реакции прямого аминирования ментенола анилином.

Было показано, что использование Au катализаторов в реакции аминирования пространственно затрудненных спиртов позволяет селективно осуществлять гидрирование C=N связи в присутствии алифатической C=C связи, а также при этом не протекают процессы изомеризации и рацемизации, что приводит к высокой химической и оптической чистоте целевого продукта [2]. Основной целью данной работы является разработка подходов к целенаправленному каталитическому получению сложных аминов путем прямого аминирования терпеновых спиртов из компонентов возобновляемого сырья для поиска новых биологически активных соединений и выявления среди них перспективных фармакологических агентов.

Исследование жидкофазного каталитического аминирования растительных терпеновых спиртов проводили в автоклаве в присутствии золотосодержащих

УД-16

катализаторов, нанесенных на различные оксидные носители (ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3) в атмосфере азота. Для модельной реакции аминирования миртенола анилином было изучено влияние природы оксидного носителя, присутствия другого металла в составе катализатора, а также окислительно-восстановительных условий формирования активного Au компонента на активность и селективность образования основных продуктов в реакции. Показано, что наиболее активным и селективным является Au/ ZrO_2 катализатор, прошедший окислительную термообработку, в котором соотношение основных и кислотных центров на поверхности носителя является наиболее благоприятным среди исследованных катализаторов [2]. В присутствии наиболее селективного Au/ ZrO_2 катализатора были изучены основные кинетические закономерности аминирования миртенола анилином, а также исследовано влияние доноров водорода на выход целевого амина [3-5]. Определены оптимальные условия протекания реакции. Изучено влияние структуры исходных субстратов на активность и селективность образования целевого амина. Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-60028.

Литература

- [1] Salakhutdinov, N.F., Volcho, K.P., Yarovaya, O.I. *Pure Appl. Chem.*, **2017**, 89 (8), 1105-1118.
- [2] Demidova, Yu.S., Simakova, I.L., Estrada, M., Beloshapkin, S., Suslov, E.V., Korchagina, D.V., Volcho, K.P., Salakhutdinov, N.F., Simakov, A.V., Murzin, D.Yu. *Appl. Catal. A* **2013**, 464-465, 348-356.
- [3] Demidova, Yu.S., Simakova, I.L., Wärnå, J., Simakov, A.V., Murzin, D.Yu. *Chem. Eng. J.* **2014**, 238, 164-171.
- [4] Demidova, Yu.S., Suslov, E.V., Simakova, I.L., Mozhajeev, E.S., Korchagina, D.V., Volcho, K.P., Salakhutdinov, N.F., Simakov, A.V., Murzin, D.Yu. *J. Mol. Catal.*, **2017**, 426, 60-67.
- [5] Demidova, Yu.S., Suslov, E.V., Simakova, I.L., Volcho, K.P., Smolentseva, E., Salakhutdinov, N.F., Simakov, A.V., Murzin, D.Yu. *J. Mol. Catal.*, **2017**, 433, 414-419.

СФЕРИЧЕСКИЕ $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СЖИГАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Федоров А.В.^{1,2}, Ермаков Д.Ю.¹, Языков Н.А.¹, Яковлев В.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail fedorov@catalysis.ru

Каталитическое сжигание топлив обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными способами сжигания. К ним относятся: низкая температура ведения процесса, высокий коэффициент использования топлива, низкие концентрации вредных веществ в дымовых газах, малые габариты и металлоёмкость конструкций [1-2].

Технология сжигания в кипящем слое катализатора нашла широкое применение в ряде процессов, таких как: теплофикационные установки по сжиганию жидких и твердых топлив; утилизация отходов (иловые осадки, высокосернистые нефти, отходы нефтепереработки); нагрев и испарение жидкостей, аппараты сушки и термообработки материалов обезвреживания промышленных выбросов.

Для технологии сжигания топлив в кипящем слое катализатора может использоваться промышленный хромсодержащий катализатор ЩКЗ-1 ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$). Использование данного катализатора позволяет достичь высоких степеней выгорания топлива и снизить концентрации вредных веществ в дымовых газах. Недостатками использования данного катализатора являются: значительное истирание и унос катализатора в процессе эксплуатации, наличие токсичного хрома в составе и высокая стоимость.

Настоящая работа посвящена исследованию $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных методом капельного формования. Преимущества настоящих катализаторов является использование более дешевого и экологически безопасного активного компонента (Fe_2O_3 , не менее 50% масс.). Смешанный оксид готовили путем смешивания и прокаливания солей нитратов меди, железа и алюминия при температуре до 700°C. Измельченный смешанный оксид использовали для получения сферического $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора методом капельного формования. Катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, РФЭС, ТПВ-Н2, адсорбция азота). Исследование активности $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции окисления СО в зависимости от содержания меди (при массовом соотношении Fe_2O_3 к Al_2O_3 – 82 к 18) показало, с увеличением содержания меди до 5% наблюдается увеличение каталитической активности, которое остается постоянной при дальнейшем увеличении содержания оксида меди. При этом не наблюдается существенных изменений фазового состава и текстурных характеристик. Методом РФЭС показано, что значения поверхностной концентрации меди ($[\text{Cu}]/[\text{Fe}]$ и $[\text{Cu}]/[\text{Al}]$) напрямую коррелирует с активностью катализаторов в реакции окисления СО. Исследование влияния температурной обработки на физико-химические и каталитические свойства $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов показало, что с увеличением времени прокаливания при температуре 800°C происходит некоторое уменьшение каталитической активности в реакции окисления СО, что сопровождается уменьшением общей удельной

УД-17

поверхности. При этом активность катализатора остается на уровне промышленного хромсодержащего катализатора ЩКЗ-1 (Температура 50% конверсии CO – 235°C).

Активный смешанный оксид был использован для получения сферического CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатора. Катализатор был приготовлен с помощью метода капельного формования (oil-drop) путем пептизации гидроксида алюминия типа псевдобемит, смешивания полученного псевдозоля с измельченным порошком активного смешанного оксида и формования в раствор аммиака через слой углеводорода. Полученные гранулы были высушены и прокалены при температуре 700°C.

Исследование механической прочности и каталитической активности сферических CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализаторов, полученных методом капельного формования, в зависимости от содержания гидроксида алюминия (компания Sasol, марка Pural SCF) в пластифицированной массе показало, при содержании Al(OH) более 40% получают сферические гранулы с высокой механической прочностью на раздавливание (средняя > 23 МПа минимальная > 14 МПа; по прибору МП-9С), что удовлетворяет требованиям механической прочности, предъявляемым к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя [3]. При этом температура 50% конверсии CO составила 205-215°C при содержании гидроксида алюминия 40-50%.

Результаты исследования процесса сжигания бурого угля в кипящем слое для лабораторных и промышленных образцов катализаторов представлены в таблице 1. Степень выгорания бурого угля была одинакова и составляла 95% для всех катализаторов. По полученным данным можно заключить, что использование сферического CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатора позволяет достичь низких значений концентраций CO, характерных для промышленных катализаторов глубокого окисления ИК-12-73 и ЩКЗ-1. Кроме того, катализаторы ИК-12-73, ИК-12-74А и лабораторный CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор обладают низким значением степени истирания. Высокое значение степени истирания катализатора ЩКЗ-1 обусловлено методом приготовления носителя (метод окатывания). Можно сделать вывод, что полученный методом капельного формования сферический CuO-Fe₂O₃-Al₂O₃ катализатор удовлетворяет ряду требований (активность, механическая прочность, термостабильность), предъявляемых к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя и может быть использован в процессах сжигания газообразного, жидкого и твердого топлива.

Таблица 1. Результаты испытания катализаторов при сжигании бурого угля

Катализатор	Состав	CO, ppm	Степень истирания, %
ЩКЗ-1	CuO – 3.5%; Cr ₂ O ₃ – 6.5%; Al ₂ O ₃ – 90%	320	2.2
ИК-12-73	CuO – 1.7%; MgO – 3.6%; Cr ₂ O ₃ – 1.7%; Al ₂ O ₃ – 93%	700	<1(0.4)
ИК-12-74А	Fe ₂ O ₃ – 4.5%; Al ₂ O ₃ – 95.5%	2800	<1(0.9)
CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	CuO – 3.3%; Fe ₂ O ₃ – 51.1%; Al ₂ O ₃ – 45.6%	600	<1(0.8)

Литература:

- [1] Пармон, В.Н., Симонов, А.Д., Садыков, В.А., Тихов, С.Ф. Физика горения и взрыва. 51 (2015) 5.
 [2] Пармон, В.Н., Исмагилов, З.Р., Кириллов, В.А., Симонов, А.Д. Катализ в промышленности. 3 (2002)20.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТОЧНЫХ ВОД

Пилигаев А.В.¹, Сорокина К.Н.^{1,2}, Пармон В.Н.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия
e-mail piligaev@catalysis.ru*

В настоящее время наиболее важными задачами устойчивого развития современного общества является рациональное использование природных ресурсов и снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Наибольший практический интерес представляет разработка промышленных технологий, основанных на использовании возобновляемой растительной биомассы, а также технологий по утилизации отходов деятельности человека, с получением коммерчески ценных продуктов безотходным способом. Также в связи с совершенствованием правового регулирования в сфере экологической безопасности и соответствующих показателей загрязняющих веществ сточных вод для сброса в природные водоемы, существующие технологии утилизации стоков часто нуждаются в модернизации или введения дополнительных стадий доочистки для более полной очистки от загрязняющих веществ. Биомасса активного ила, используемая при традиционных способах очистки сточных вод, как правило, характеризуется непостоянством состава из-за исходной разнородности микробного состава, изменяющегося в процессе обработки сточных вод, что является существенным ограничением для возможностей ее дальнейшей трансформации в разнообразные целевые продукты.

В связи с этим актуальным является разработка новых экологически чистых подходов к очистке сточных вод, которые позволят не только очищать их в соответствии с требуемыми показателями чистоты воды для сброса, но и также позволят получать побочные ценные химические продукты. Решением в этом вопросе может стать использование микроводорослей, которые способны с высокой эффективностью удалять из водной среды различные химические вещества, содержащиеся в сточных водах - неорганические (нитраты, нитриты, аммоний, фосфаты, сульфаты, хлориды) и многие органические формы углерода. При этом этот источник биомассы обладает высокой скоростью воспроизводства и способностью накапливать значительное количество высокоэнергетических липидов и крахмала за счет фотосинтетической активности по сравнению с другими наземными растениями. Некоторые штаммы микроводорослей также способны накапливать высокое содержание белка, углеводов и полиненасыщенных жирных кислот, что делает их

УД-18

пригодным для использования в качестве питательной кормовой добавки в сельском хозяйстве (животноводство, птицеводство).

Целью данной работы являлось проведение скрининга свойств штаммов микроводорослей при культивировании на бытовых сточных водах для выявления устойчивых штаммов с высоким содержанием липидов и крахмала, пригодных для использования в биоэнергетике.

В работе исследовано 15 штаммов микроводорослей, выделенных из природных источников, при миксотрофном культивировании на сточных водах очистных сооружений г. Новосибирска с использованием процедуры скрининга в 96-луночных микропланшетах. Филогенетический анализ на основе гена 18S rRNA выявил принадлежность выделенных штаммов к родам *Chlorella*, *Parachlorella*, *Scenedesmus*, *Desmodesmus* и *Micractinium*. Максимальное содержание липидов на 15 сутки отмечено у штамма *Micractinium* sp. IC-76 и составляло $36,3 \pm 0,1\%$ от сухого веса клетки, при продуктивности по биомассе $37,18 \pm 4,12$ мг л⁻¹ день⁻¹. При анализе метаболических профилей исследуемых штаммов методом ГХ/МС и использования методов мультивариантной статистики (PCA, PLS-DA) было показано значительное увеличение содержания метаболитов углеводного обмена и крахмального метаболизма у наиболее высоколипидного штамма *Micractinium* sp. IC-76, в стационарной фазе роста в сравнении с другими близкородственными штаммами, что делает его перспективным для использования в получении целевых продуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30032).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА: НОВЫЙ ПОДХОД

Бондарчук И.С.¹, Бондарчук С.С.²

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

2 – Томский государственный педагогический университет, Томск, Россия
e-mail: ivanich_91@mail.ru

Химическая кинетика является необходимым инструментом для изучения явлений гетерогенного катализа, механизма протекания каталитических реакций. Кинетические зависимости для каталитических процессов не могут быть предсказаны теоретически и определяются экспериментально. Кинетика реакций гетерогенного катализа представляет отдельный раздел науки о катализе, так как обладает рядом специфических особенностей. Если кинетика гомогенных каталитических реакций не выходит за рамки закономерностей некаталитических реакций, то включение в систему твердого катализатора в значительной мере осложняет кинетику химической реакции. Это обусловлено тем, что реакция полностью или в значительной части протекает на поверхности раздела фаз [1].

Первым шагом любой реакции гетерогенного катализа является адсорбция молекул на поверхности катализатора. Функциональными зависимостями между степенью покрытия и давлением являются изотермы адсорбции, играющие важную роль в кинетике каталитических реакций [2]. Рассмотрим порядок решения кинетических задач для гетерогенно-каталитических процессов на примере расчета скорости простейшей мономолекулярной гетерогенной каталитической реакции $A \rightarrow B$, протекающей в газовой фазе [3]. Скорость процесса с точки зрения формальной кинетики подчиняется закону действующих поверхностей, а зависимость равновесной степени покрытия поверхности катализатора компонентом А описывается изотермой Ленгмюра:

$$v = k \cdot \theta_A \quad 1 \qquad \theta_A = \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B} \quad 2$$

Когда в реакции участвуют два исходных вещества (А и В), выражения для скорости реакции в случае конкурирующей или неконкурирующей адсорбции принимаю вид:

$$v = k \cdot \frac{b_A \cdot p_A \cdot b_B \cdot p_B}{(1 + b_A \cdot p_A + b_B \cdot p_B)^2} \quad 3 \qquad v = k \cdot \frac{b_A \cdot p_A}{(1 + b_A \cdot p_A)} \cdot \frac{b_B \cdot p_B}{(1 + b_B \cdot p_B)} \quad 4$$

При постоянных концентрациях одного из реагентов (А или В) выражение (4) разбивается на два уравнения:

$$v = k'_{\text{эф}} \cdot \frac{b_B \cdot p_B}{(1 + b_B \cdot p_B)} \quad 5 \qquad v = k''_{\text{эф}} \cdot \frac{b_A \cdot p_A}{(1 + b_A \cdot p_A)} \quad 6$$

Уравнение (5) или (6) линеаризуется следующим образом:

УД-19

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k''_{эф}} + \frac{1}{k \cdot b_A} \cdot \frac{1}{p_A}$$

Построением графика в координатах $1/v - 1/p_A$, можно оценить кинетические (кэф) и термодинамические параметры (b_A) реакции, протекающей на катализаторе.

В последние годы в значительной мере расширились не только возможности экспериментального исследования кинетики химических реакций, но и доступные рядовому пользователю ПК относительно простые средства обработки полученных данных. Как правило, используемые методики ориентированы на использование электронных таблиц MS Excel. Однако, большая часть используемых для вычисления методик (алгоритмов) разработаны в докомпьютерные времена, персональные компьютеры применяются в роли калькуляторов. Возможности современного распространенного программного обеспечения полностью не используются, или используются неэффективно. Недостаточно разработаны разделы физической химии в части методов определения параметров, применительно к кинетике гетерогенных каталитических реакций, соответствующих современному уровню вычислительной техники. Альтернативный подход к решению данной задачи состоит в подборе параметров, входящих в выражение для скорости реакции, полученной для определенного ее механизма с использованием инструментария MS Excel. В рамках дальнейшего развития подхода [4], представляет интерес использование указанного алгоритма для идентификации параметров гетерогенно-каталитических реакций.

Представлен подход к решению задач одного из разделов физической химии, посвященного вопросам кинетики гетерогенного катализа и адсорбции, с использованием инструментария MS Excel. На примерах определения по экспериментальным данным кинетических (кэф) и термодинамических параметров (b_A , b_B) некоторых реакций гетерогенного катализа достаточно подробно рассмотрены алгоритмы решений поставленных задач как оптимизационных, когда минимизируется разброс одного из идентифицируемых параметров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части № 6.8356.2017/БЧ

Литература:

- [1] Г. К. Боресков. Гетерогенный катализ; отв. ред. К. И. Замараев; АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа. - Москва: Наука, 1986. - 302 с.
- [2] И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Современный катализ и химическая кинетика; пер. с англ. В. И. Ролдугина. - Долгопрудный: Интеллект, 2010. - 500 с.
- [3] Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков Сборник задач по химической кинетике. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 246 с.
- [4] И. С. Бондарчук, И. А. Курзина, С. С. Бондарчук. Методология решения задач физической химии инструментом Solver MS Excel // Высшее образование сегодня. 2014. № 9. С. 22-24.

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ АЛКИЛЬНОЙ ЦЕПИ СПИРТОВ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ В КОНДЕНСАЦИИ ГЕРБЕ-МАРКОВНИКОВА В ПРИСУТСТВИИ РТ КАТАЛИЗАТОРОВ

Медведева А.Р.¹, Колесников Е.Е.², Громов Н.В.³, Шабалин А.Ю.³, Симакова И.Л.³

1 – Новосибирский государственный педагогический университет, Новосибирск

2 – Новосибирский химико-технологический колледж им. Д.И. Менделеева

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

e-mail: armedvedeva@gmail.com

Реакция Гербе-Марковникова имеет большой потенциал для направленного синтеза разветвленных спиртов заданной структуры для получения промышленных продуктов из доступных моноатомных спиртов. Для проведения реакции Гербе-Марковникова были предложены различные оксидные катализаторы, а также соли щелочных металлов и оксида алюминия в сочетании с металлами платиновой группы [1], медью или никелем [2-5]. Ранее была показана высокая активность Pt и Pd катализаторов в жидкофазной конденсации пентанола [6].

Цель настоящей работы – исследование жидкофазной конденсации первичных спиртов по реакции Гербе-Марковникова в азоте в присутствии Pt катализаторов на основе различных оксидов металлов и выяснение влияния природы носителя и эффекта длины алкильной цепи на активность и селективность образования спирта Гербе.

Серия катализаторов 3% Pt/CeO₂, 3% Pt/Al₂O₃, 3% Pt/ZrO₂, Pt/TiO₂, 3% Pt/C получена методом пропитки раствором H₂PtCl₆ с последующей сушкой (110°C, 17 час) и восстановлением в атмосфере H₂. Для проведения эксперимента 15 мл спирта, 0,1 г катализатора и 0,1 г NaOH загружали в автоклав (150 мл), реакцию проводили при постоянном давлении азота 10 атм и температуре 140-180°C. Идентификацию продуктов осуществляли методом хроматомасс-спектрологии на приборах VG-7070 GC/MS (колонка 30 м x 0,25 мм x 0,25 мкм ZB-Wax) и Agilent 5973N EI/PCI (колонка 30мм x 0,25мм VF-5ms). Состав продуктов реакции определяли методом ГЖХ на хроматографе «Хромос ГХ-1000» (ПВД, кварцевая капиллярная колонка BP20 (60 м/0,25 мм/0,25 мкм)).

Результаты каталитических экспериментов представлены в таблице 1. Анализ полученных результатов показывает, что при увеличении длины алкильной цепи конверсия исходного спирта снижается, а селективность образования спирта Гербе увеличивается. Было исследовано влияние химической природы носителя в реакции конденсации бутанола. Показано, что для всех Pt катализаторов наблюдается заметное снижение активности со временем реакции (Рис. 1). Установлено, что активность

УД-20

катализаторов в конденсации бутанола увеличивается симбатно с основностью носителей в следующем ряду:



Полученные данные согласуются с литературными данными для C5 спиртов [6].

Таблица 1. Каталитическая активность Pt катализаторов. Условия реакции: 180°C, давление N₂ 10 атм.

№	Катализатор	Спирт	Время, ч	Конверсия, %	Селективность по спирту Гербе, %	Выход спирта Гербе, %
1	Pt/C	пентанол	4.0	10.7	79.4	8.5
		бутанол	4.0	31.6	45.4	14.4
2	Pt/ZrO ₂	пентанол	4.0	14.4	73.3	10.6
		бутанол	4.0	31.9	59.8	19.1
4	Pt/TiO ₂	пентанол	4.0	2.8	17.4	0.5
		бутанол	4.5	23.2	16.4	3.8
5	Pt/Al ₂ O ₃	пентанол	3.6	11.9	89.9	10.7
		бутанол	4.5	33.4	66.3	22.1

Вероятно, более высокая основность оксидного носителя благоприятствует адсорбции спирта с образованием альдегида, его последующей конденсации и восстановлению ненасыщенных связей с образованием спирта Гербе.

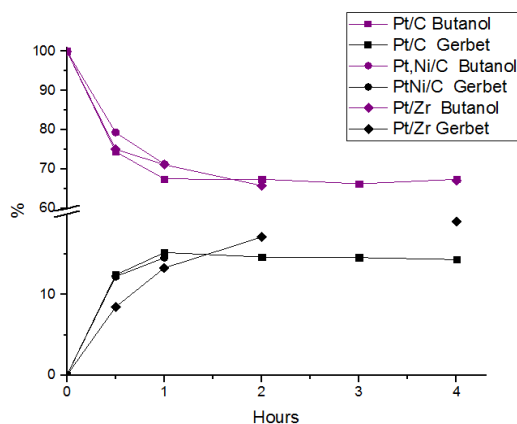


Рис. 1. Влияние природы носителя на распределение продуктов реакции конденсации бутанола. Условия реакции: 180°C, давление N₂ 10 атм.

Авторы признательны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований грант № 15-03-09329 за финансовую поддержку работы.

Литература:

- [1] D. Gabriels, W.Y. Hernandez, B. Sels et al. *Catal. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5, P. 3876-3902.
- [2] M.W. Farrar, W. Groves, U.S. Patent 2,971,033 1961.
- [3] G. Pregaglia, G. Gregorio, U.S. Patent 3,514,493 1970.
- [4] R. Clark, U.S. Patent 3,972,952 1976.
- [5] R.E. Miller, U.S. Patent 2,836,628 1958.
- [6] V.N. Panchenko, E.A. Paukshtis, D.Yu. Murzin, I.L. Simakova. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017 DOI: [10.1021/acs.iecr.7b01853](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01853)

Список участников

БАНЗАРАКЦАЕВА Сардана Пурбуевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
sa_r_dana@mail.ru

БОЛОТОВ Василий Александрович

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

БОЛТЕНКОВ Вадим Владимирович

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

БОНДАРЧУК Иван Сергеевич

НИ ТГУ, Томск, Россия
ivanich_91@mail.ru

БУЛУШЕВ Дмитрий Александрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
dmitri.bulushev@catalysis.ru

ГОЛУБЬ Федор Сергеевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
Sok54rus@gmail.com

ГРОМОВ Николай Владимирович

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

ДЕМИДОВА Юлия Сергеевна

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

ЕСИПЧУК Михаил Алексеевич

Институт химии новых материалов НАН
Беларуси, Минск, Беларусь
domovou69@gmail.com

КАЗАЧЕНКО Александр Сергеевич

ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,
Россия
leo_lion_leo@mail.ru

КОВАЛЕНКО Галина Артемьевна

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

КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич

ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,
Россия
bnk@icct.ru

КУРЗИНА Ирина Александровна

Центр исследований в области материалов и
технологий, ТГУ, Россия
kurzina@mail.tsu.ru

КУРЧЕНКО Юлия Васильевна

Новосибирский государственный технический
университет, Новосибирск, Россия
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
julyakurchenko@mail.ru

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович

Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН, Омск, Россия
val@ihcp.ru,

МАСЮК Надежда Сергеевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
nad0292@yandex.ru

МЕДВЕДЕВА Анна Романовна

Новосибирский государственный
педагогический университет, Новосибирск,
Россия
armedvedeva@gmail.com

МЕДВЕДЕВА Татьяна Борисовна

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

МИРОШНИКОВА Ангелина Викторовна

ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,
Россия
miroshnikova35@gmail.com

МОРОЗ Элла Михайловна

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

НИКИТЁНОК Андрей Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
nikitenoka@gmail.com

НИЩАКОВА Алина Дмитриевна
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
lina.nischakova@yandex.ru

ПАРМОН Валентин Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
parmon@catalysis.ru

ПЕСТУНОВ Андрей Викторович
ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,
Россия
gamlet115@gmail.com

ПИЛИГАЕВ Александр Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
piligaev@catalysis.ru

РОДИКОВА Юлия Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
rodikova@catalysis.ru

САЛЬНИКОВ Антон Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
salnikov@catalysis.ru

САМОЙЛОВА Юлия Валерьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
samoylova.jv@catalysis.ru

СОРОКИНА Ксения Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
sorokina@catalysis.ru

СУБОЧ Арина Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
arina@catalysis.ru

ТАРАН Оксана Павловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
oxanar@catalysis.ru

ТОЛСТИХИНА Дарья Владимировна
Новосибирский государственный технический
университет, Новосибирск, Россия
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
daradasha@mail.ru

ТРАЧУК Антон
ООО «Микробиотехнологии», Новосибирск,
Россия
trachuk@ngs.ru

УСКОВ Сергей Игоревич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
serg5810@gmail.com

ФЕДОРОВ Александр Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
fedorov@catalysis.ru

ФУРСОВ Евгений Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
fursoveugene@gmail.com

ЦОДИКОВ Марк Вениаминович
Институт нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия
tsodikov@ips.ac.ru

ЧЕСНОКОВ Владимир Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
chesn@catalysis.ru

ЧИКУНОВ Андрей Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
chikunov@catalysis.ru

ЧИЧКАНЬ Александра Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
AlexCsh@yandex.ru

ЩЕПЕТКОВА Олеся Артемовна
Новосибирский государственный технический
университет, Новосибирск, Россия
olesya_1997tk@mail.ru

ЯКОВЛЕВ Вадим Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
yakovlev@catalysis.ru

Содержание

Пленарные лекции	4
ПЛ-1 Коваленко Г.А. Топливо из биомассы: реальность и перспективы. Роль катализа и биокатализа в получении биотоплива	5
ПЛ-2 Цодиков М. В. Особенности воздействия микроволнового излучения в процессах разложения органических загрязнений, синтеза катализатора и плазменно-каталитического риформинга лигнина	7
ПЛ-3 <u>Сорокина К.Н.</u> , Пилигаев А.В., Самойлова Ю.В., Пармон В.Н. Перспективы применения микроводорослей в биотехнологии и биоэнергетике	9
ПЛ-4 Пармон В.Н. Катализ и энергетика. Опыт Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН	11
ПЛ-5 Лихолобов В.А. Композиции «Pt/оксиды алюминия»: новые знания для создания инновационных катализаторов переработки углеводов	12
ПЛ-6 Таран О.П. Каталитические процессы переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы в сырье и топливо	14
ПЛ-7 Мороз Э.М. Рентгенографические методы в изучении катализаторов для процессов глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы	16
ПЛ-8 Булушев Д.А. Муравьиная кислота для синтеза водорода	17
ПЛ-9 Чесноков В.В. Разработка технологических основ получения многослойных углеродных нанотрубок	18
ПЛ-10 Кузнецов Б.Н. Актуальные направления каталитической переработки древесной биомассы	20
ПЛ-11 Яковлев В. А. Проблемы стабильности катализаторов гидрогенизации природных оксигенатов	22
ПЛ-12 Исупова Л.А., Мещеряков Е.П., <u>Курзина И.А.</u> Перспективные адсорбенты-осушители для очистки газовых потоков	24
Устные доклады	25
УД-1 <u>Есипчук М.А.</u> , Т.Б. Медведева, Корбут В.И. Влияние нанокатализаторов на выход продуктов гидроконверсии смесей гудрона с лигнином	26

УД-2 <u>Сальников А.В.</u> , Яшник С.А., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Влияние углеводородного окружения на окислительную каталитическую очистку от сернистых соединений дизельной фракции	28
УД-3 <u>Масюк Н.С.</u> , Снытников В.Н., Снытников Вл.Н. Влияние инфракрасного лазерного излучения на газофазный пиролиз этана	30
УД-4 <u>Усков С.И.</u> , Потемкин Д.И., Снытников П.В., Еникеева Л.В., Губайдуллин И.М., Собянин В.А. Низкотемпературная паровая конверсия легких углеводородов: закономерности протекания и перспективы применения	32
УД-5 <u>Банзаракцаева С.П.</u> , Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А. Прикладные аспекты получения этилена каталитической дегидратацией биоэтанола	34
УД-6 <u>Бондарчук И.С.</u> , Курзина И.А., F.J. Cadete Santos Aires Синтез и сравнительное изучение физико-химических свойств биметаллических Pd-Sn и Pd-Ga частиц, нанесенных на γ Al₂O₃	35
УД-7 <u>Громов Н.В.</u> , Медведева Т.Б., Родикова Ю.А., Жижина Е.Г., Таран О.П., Пармон В.Н. Гидролиз-окисление растительной биомассы в муравьиную кислоту в присутствии катализаторов Mo-V-P гетерополикислот	37
УД-8 <u>Болтенков В.В.</u> , Таран О.П., Яшник С.А., Пархомчук Е.В., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. Пероксидное окисление метана в муравьиную кислоту на Fe- и Cu-содержащих цеолитах типа ZSM-5	39
УД-9 <u>Чичкань А.С.</u> , Чесноков В.В. Морфология углерода, образующегося на металлах подгруппы железа из высокомолекулярных углеводородов	41
УД-10 <u>Субоч А.Н.</u> , Черепанова С.В., Кибис Л.С., Стоккус О.А., Свинцицкий Д.А., Романенко А. И., Шмаков А.Н., Лисицын А.С., Исмагилов З.Р., Подъячева О.Ю. Сравнительный анализ свойств азотсодержащих углеродных наноматериалов различной структуры	43
УД-11 <u>Мирошникова А.В.</u> Термическая деполимеризация органосольVENTных лигнинов в сверхкритических спиртах в присутствии никельсодержащих катализаторов	45
УД-12 <u>Пестунов А.В.</u> Термическая конверсия древесины осины в сверхкритическом этаноле в присутствии высококремнеземистых цеолитных катализаторов	47
УД-13 <u>Толстихина Д.В.</u> , Громов Н.В., Медведева Т.Б., Тимофеева М.Н., Таран О.П., Пармон В.Н. Растворение-гидролиз-восстановление целлюлозы в сорбитол в присутствии твердых бифункциональных катализаторов Ru-ГПК/ZrO₂ и Ru-ГПК/Nb₂O₅	49
УД-14 <u>Казаченко А.С.</u> , Васильева Н.Ю., Левданский А.В. Сульфатирование арабиногалактана сульфаминовой кислотой в присутствии основных катализаторов	51
УД-15 <u>Курченко Ю.В.</u> , Чикунов А.В., Приходько С. А., Симакова И.Л., Тимофеева М.Н. Селективное восстановление кислородсодержащих производных биомассы в спирты на рутениевых катализаторах	53

УД-16 <u>Демидова Ю.С.</u> , Суслов Е.В., Симакова И.Л., Можайцев Е.С., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Симаков А.В., Мурзин Д.Ю. Аминирование растительных терпеновых спиртов в присутствии золотосодержащих катализаторов	55
УД-17 <u>Федоров А.В.</u> , Ермаков Д.Ю., Языков Н.А., Яковлев В.А. Сферические $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы для процесса сжигания твердого топлива в кипящем слое	57
УД-18 <u>Пилигаев А.В.</u> , Сорокина К.Н., Пармон В.Н. Получение высокоэнергетической биомассы микроводорослей с использованием сточных вод	59
УД-19 <u>Бондарчук И.С.</u> , Бондарчук С.С. Идентификация кинетических параметров реакций гетерогенного катализа: новый подход	61
УД-20 <u>Медведева А.Р.</u> , Колесников Е.Е., Громов Н.В., Шабалин А.Ю., Симакова И.Л. Влияние длины алкильной цепи спиртов и природы носителя в конденсации гербе-марковникова в присутствии Pt катализаторов	63
Список участников	65
Содержание	67

Научное издание

**Школа молодых ученых
НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И БИОМАССЫ**

Сборник тезисов

Под общей редакцией академика В.Н. Пармона, д.х.н. В.А. Яковлева

Тезисы докладов опубликованы в представленном авторами виде,
ответственность за содержание тезисов остается за авторами

Составитель Суворова М.С.

Компьютерная
обработка Спиридонов А.А.
Суворова М.С.

Обложка Богуш О.С.

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук
630099, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>
E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-67-71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15
Объём: 3,27 Мб. Подписано к размещению: 07.11.2017.

Адрес размещения:

<http://www.catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2017/cat-proc-biomass-2017.pdf>
Системные требования: i486; **Adobe® Reader®** (чтение формата PDF).



ISBN 978-5-906376-19-0





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



Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия

