



**“NEFTKİMYASI VƏ NEFT EMALI
PROBLEMLƏRİNİN HƏLLİNDƏ KATALİZ” ADLI
AZƏRBAYCAN-RUSİYA BEYNƏLXALQ SİMPOZİUMUN**

MATERİALLARI

28-30 SENTYABR



MАТЕРІАЛЫ

**АЗЕРБАЙДЖАНО-РОССІЙСКОГО СІМПОЗІУМА
“КАТАЛІЗ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ
НЕФТЕХІМІИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ”**

28-30 СЕНТЯБРЯ

БАКУ - 2010

MATERIALS

of Azerbaijan-Russian Symposium
with international participation
“Catalysis for solving the problems
of petrochemistry and oil refining”

September 28 – 30, 2010
Baku, Azerbaijan

ORGANIZERS OF THE SYMPOSIUM

- Azerbaijan National Academy of Sciences
- Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
- Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes ANAS
- Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS
- Branch of Chemical Sciences ANAS
- Scientific Council on Catalysis, Branch of Chemical Sciences of RAS



ANAS



IPCP



BAKU-2010

GENERAL SPONSOR OF THE SYMPOSIUM:

**AZERBAIJAN NATIONAL ACADEMY
OF SCIENCES**



ANAS

SPONSOR OF THE SYMPOSIUM:

BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS SB RAS



INFORMATIONAL SUPPORT:

JOURNAL “KINETICS AND CATALYSIS”

JOURNAL “CATALYSIS IN INDUSTRY”

JOURNAL “THE WORLD OF PETROCHEMICALS”

International Program Committee

Azerbaijan

- Kerimov M.K. – Honorary Chairman,
ANAS Presidium, Baku
- Rustamov M.I. – Chairman, IPCP ANAS, Baku
- Azizov A.H. – Vice-Chairman, IPCP ANAS, Baku
- Ismailov F.S. – OGSRP Institute, SOCAR, Baku
- Karaev S.F. – Azerbaijan State Oil Academy, Baku
- Magerramov A.M. – Baku State University, Baku
- Mamedov D.N. – State Oil Company of Azerbaijan
Republic
- Mamedjarov M.A. – IPCP ANAS, Baku
- Mamedalieva S.Yu. – The Ministry of Culture
of Azerbaijan, Baku
- Nagiev T.M. – Azerbaijan National
Encyclopedia, Baku
- Seyidov N.M. – ANAS Presidium, Baku
- Shahtahinsky T.N. – Inst. Chem. Probl. ANAS, Baku

Russia

- Dzhemilev U.M. – Inst. Petrochem. Catal. RAS, Ufa
- Kapustin V.M. – JSC VNIPIneft, Moscow
- Likholobov V.A. – Inst. Hydr. Proc. SB RAS, Omsk
- Lunin V.V. – MSU, Moscow
- Mazgarov A.M. – Inst. Hydrocarb. Raw Mat., Kazan
- Moiseev I.I. – Inst. Gen. Inorg. Chem. RAS,
Moscow
- Parmon V.N. – Inst. Catalysis SB RAS, Novosibirsk
- Stakheev A.Yu. – Inst. Org. Chem. RAS, Moscow
- Khadzhiev S.N. – Inst. PetroChem. Synth. RAS,
Moscow

Organizing Committee

Azerbaijan

- Rustamov M.I. – Chairman, IPCP ANAS, Baku
- Azizov A.H. – Vice-Chairman, IPCP ANAS, Baku
- Aliev A.M. – Inst. of Chemical Problems
ANAS, Baku
- Alieva L.I. – IPCP ANAS, Baku
- Alieva R.V. – IPCP ANAS, Baku
- Asadov N.S. – IPCP ANAS, Baku
- Asadov Z.G. – IPCP ANAS, Baku
- Haqverdiyev R.B. – IPCP ANAS, Baku
- Guliev A.N. – Inst. of Polymer Materials ANAS,
Baku
- Dzhanibekov N.F. – IPCP ANAS, Baku
- Ismailov E.G. – IPCP ANAS, Baku
- Mamedov E.S. – Chemical Branch ANAS, Baku
- Martynova G.S. – IPCP ANAS, Baku
- Medjidov A.A. – Inst. of Chemical Problems ANAS,
Baku
- Mirzabekova V.H. – IPCP ANAS, Baku
- Movsum-zade M.M. – IPCP ANAS, Baku
- Nasirov F.A. – IPCP ANAS, Baku

Russia

- Bukhtiyarov V.I. – Chairman, Inst. of Catalysis,
SB RAS, Novosibirsk
- Ismagilov Z.R. – Vice-Chairman, Inst. of Catalysis,
SB RAS, Novosibirsk
- Bukhtiyarova G.A. – Inst. of Catalysis, SB RAS,
Novosibirsk
- Echevsky G.V. – Inst. of Catalysis, SB RAS,
Novosibirsk
- Lavrenov A.V. – Inst. of Hydrocarb. Proc. SB RAS,
Omsk
- Noskov A.S. – Inst. of Catalysis, SB RAS,
Novosibirsk

Scientific secretaries:

- Abbasova G.G. – IPCP ANAS, Baku
- Startseva L.Ya. – Inst. of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk

Международный программный комитет

Азербайджан

- Керимов М.К. – Почетный председатель, Президиум НАНА, Баку
Рустамов М.И. – Председатель, ИНХП НАНА, Баку
Азизов А.Г. – Зам. председателя, ИНХП НАНА, Баку
- Исмаилов Ф.С. – ИНГ ГНКАР, Баку
Караев С.Ф. – АГНА, Баку
Магеррамов А.М. – БГУ, Баку
Мамедов Д.Н. – ГНКАР, Баку
Мамедьяров М.А. – ИНХП НАНА, Баку
Мамедалиева С.Ю. – Министерство культуры Азербайджана, Баку
- Нагиев Т.М. – АНЭ, Баку
Сеидов Н.М. – Президиум НАНА, Баку
Шахтагтинский Т.Н. – Инс.Хим.Проб. НАНА, Баку

Россия

- Джемилев У.М. – ИНК РАН, Уфа
Капустин В.М. – ОАО "ВНИПИИ", Москва
Лихолобов В.А. – ИППУ СО РАН, Омск
Лунин В.В. – МГУ, Москва
Мазгаров А.М. – ВНИИУС, Казань
Моисеев И.И. – ИОНХ РАН, Москва
Пармон В.Н. – ИК СО РАН, Новосибирск
Стахеев А.Ю. – ИОХ РАН, Москва
Хаджиев С.Н. – ИНХС РАН, Москва

Ученые секретари:

- Аббасова Г.Г. – ИНХП НАНА, Баку
Старцева Л.Я. – ИК СО РАН, Новосибирск

Организационный комитет

Азербайджан

- Рустамов М.И. – Председатель, ИНХП НАНА, Баку
Азизов А.Г. – Зам. председателя ИНХП НАНА, Баку
- Алиев А.М. – Инс.Хим.Проб. НАНА, Баку
Алиева Л.И. – ИНХП НАНА, Баку
Алиева Р.В. – ИНХП НАНА, Баку
Асадов Н.С. – ИНХП НАНА, Баку
Асадов З.Г. – ИНХП НАНА, Баку
Ахвердиев Р.Б. – ИНХП НАНА, Баку
Гулиев А.Н. – ИПМ НАНА, Баку
Джанибеков Н.Ф. – ИНХП НАНА, Баку
Исмаилов Э.Г. – ИНХП НАНА, Баку
Мамедов Э.Ш. – ОХН НАНА, Баку
Мартынова Г.С. – ИНХП НАНА, Баку
Меджидов А.А. – Инс.Хим.Проб. НАНА, Баку
Мирзабекова В.Х. – ИНХП НАНА, Баку
Мовсум-заде М.М. – ИХП НАНА, Баку
Насиров Ф.А. – ИНХП НАНА, Баку

Россия

- Бухтияров В.И. – Председатель, ИК СО РАН, Новосибирск
Исмагилов З.Р. – Зам. председателя, ИК СО РАН, Новосибирск
- Бухтиярова Г.А. – ИК СО РАН, Новосибирск
Ечевский Г.В. – ИК СО РАН, Новосибирск
Лавренов А.В. – ИППУ СО РАН, Омск
Носков А.С. – ИК СО РАН, Новосибирск

KEYNOTE INVITED LECTURES
КЛЮЧЕВЫЕ ПРИГЛАШЕННЫЕ
ЛЕКЦИИ
KL1 ÷ KL-17

Perspectives of Nanodimension Catalysts in the Oil Processing Industry

Lothar A. HEINRICH

marcotech oHG, c/o Center for Nanotechnology, Muenster, Germany

lothar.heinrich@marcotech.de

Catalysis relying on nanotechnology covers a wide spectrum of opportunities, from new forms of catalysts to the tailoring of catalysts for specific roles in EOR and upgrading processes. UOP has filed a patent which claims nanometer crystallites for *in-situ* slurry cracking of heavy hydrocarbons in oil sands [1]. Is, Karna and Khoirul applied ZrO₂-montmorillonite to crack crude oil fractions of heavy hydrocarbons at low temperatures [2]. Mesoporous MCM-41 and nanocrystalline HZSM-5 were successfully used as catalysts to crack polyolefines [3]. Liu D.K. claims the use of nanodimension catalysts as suspension for hydrocracking for heavy oils [4]. Bayer MaterialScience (Germany) applies nano-catalysts to manufactures 300 tons per year carbon nanotubes from gaseous hydrocarbons like off-gases from oil processing [5]. Langdon provides a method for recovering petroleum products at 120 °C dispersing nanocatalysts into heavy hydrocarbons bearing formations [6]. Chemical additives injected into the reservoir comprising alkaline compounds, nonionic surfactants, and, optionally, alcohol, reduce the oil-water interfacial tension and achieve the release of heavy oils. A reduced viscoelasticity of the oil-water interfaces has been observed at high pH which may be due to the release of naturally occurring surfactants [7].

A current research project is targeted to the use of modified catalytic nanoparticles of acidic silica/alumina oxides. The lipophilic surface modification enables the catalytically active nano-particles to access the oil containing pores and ganglia within the reservoir developing their cracking activities under the typical underground temperatures near and larger than 100 °C. The water-oil interfacial tension decreases, as well as the viscoelasticity by the partially occurred crack reaction within the oil phase. Promising results were obtained from preliminary screening tests with nanocrystalline lipophilic HZSM-5 and montmorillonite. Therefore, suspensions of lipophilic nanoscaled crack catalysts can enhance the efficiency of crude oil processing by water and steam injection.

KL-1

Despite of the growing industry based on renewable resources the global demand on fossil oil and the up-graded products increase. Nanotechnology applied on catalysis provides huge chances to improve the efficiency in oil processing, and can pave the way for new valuable products.

References:

- [1] WO 2010 002581
- [2] Is F., Karna W., Khoirul H. S., *Bull. Chem React Eng & Catal*, **2008**, 3(1-3), 9-13
- [3] Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M., Garagorri E., *Appl. Catal. B*, **2003** , 44(2), 95 -105
- [4] CN101024186 (2007)
- [5] US2009124705
- [6] WO 2008 137189
- [7] US 2009 078414
- [8] WO 2009 131901

Modern Problems of Catalysis: A Glance from Russia

Valentin N. PARMON

Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

parmon@catalysis.ru

The presentation concerns several interrelated problems which are considered in Russia as *hot zones* of heterogeneous catalysis. First of all, under discussion is the relation between heterogeneous catalysis and new *nanoscience* which includes indeed the problems both of preparation of ultrasmall size-uniform catalytically active species and of elucidation of correlations in their catalytic properties with the size. Thorough studies of many processes of deep oxidation over supported precious metal catalysts reveal a pronounced size dependence of the TOF parameter with the TOF maximum at the nanoparticles size of ca. 2 nm. It is shown that the most probable general reason for this dependence could be the dependence of chemical potential of the active component nanoparticles on their size. The second extremely important issue is selectivity of the nanoparticles based catalysts operation. The latest results of some sophisticated studies on the activity and selectivity of hydrocarbons oxidation over metal nanoparticles are discussed, which allow the problem of the so-called *oxygen poisoning* of such catalysts to be resolved. Again, the possibility of a sufficient change in selectivity for some catalytic reactions without changing chemical composition of the catalyst is demonstrated. An unexpected result in this area is experimentally approved possibility of direct insertion of light alkanes, including methane, into longer linear alkanes. This phenomenon generates new approaches for resolving an urgent Russian problem of the transformation of a large excess of light alkanes into heavier liquid hydrocarbons.

Российские технологии катализаторных процессов нефтепереработки

Владимир М. КАПУСТИН

ОАО «ВНИПИнефть», Москва, Россия

VMKapustin@rambler.ru

Производство катализаторов нефтепереработки в России сегодня демонстрирует масштабный спад, что представляет потенциальную опасность потери технологической и экономической независимости нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса страны. До настоящего времени не достигнут рациональный баланс интересов между государством и нефтяными компаниями, который способствовал бы развитию этого направления. Несмотря на возросшее внимание со стороны государства к решению проблемы производства в России катализаторов для нефтепереработки, в силу преобладания коммерческого подхода к развитию производству катализаторов сегодня складывается противоречивая ситуация в этой отрасли.

С одной стороны, вложение компаниями требуемых средств бесперспективно из-за больших сроков окупаемости инвестиций, что ведет к дальнейшему расширению импорта за счет сокращения собственного производства и, как следствие, в перспективе к ликвидации этой важнейшей для отечественной промышленности подотрасли народного хозяйства. С другой стороны, в настоящее время в России разработаны конкурентоспособные катализаторы для важнейших крупнотоннажных процессов переработки нефти.

Важным аспектом модернизации отрасли, связанной с необходимостью производства высококачественной продукции, соответствующей требованиям Технического регламента по топливам, является ее обеспечение катализаторами. Разработка и создание катализаторов нового поколения требуют совокупности знаний различных научных направлений, наличия высокотехнологичной инструментальной базы и дорогостоящих испытательных центров. Сегодня 50-70% катализаторов нефтепереработки и нефтехимии поставляются в Россию зарубежными фирмами. В течение весьма длительного времени ведется обсуждение вопроса о создании в России государственного катализаторного холдинга, который будет призван проводить единую маркетинговую и научно-техническую политику по производству, использованию и разработке отечественных катализаторов, и сможет противостоять импорту катализаторов в нашу страну. Особую актуальность, связанную с увеличением глубины

переработки нефти, ужесточением экологических требований к нефтепродуктам и продуктам нефтехимии, приобретают отечественные конкурентоспособные катализаторы для целого ряда технологий нефтепереработки, в том числе каталитического крекинга, гидроочистки, изомеризации.

Микросферические российские катализаторы каталитического крекинга серии КМЦ «Люкс», разработанные ИППУ СО РАН и внедренные на ОАО «Омский НПЗ» не уступают лучшим зарубежным аналогам. Выход бензиновой фракции с октановым числом 81-82 (МОЧ) – целевого продукта – на данных катализаторах составляет около 54 -60 %. При этом расход катализатора не превышает 0,3 кг/т сырья, а его насыпная плотность составляет 760 кг/м³.

Для российской промышленности большой интерес представляет катализатор глубокой гидроочистки ИК-ГО-1, разработанный ИК СО РАН, позволяющий производить дизельное топливо с содержанием серы не более 50 ppm. Промышленное производство таких катализаторов освоено в ЗАО «Промышленные катализаторы», они адаптированы к типовым российским установкам и применимы для прямогонных дизельных и керосиновых фракций, а также сырья вторичного происхождения.

Катализаторы изомеризации легких бензиновых фракций СИ -2 с активной платиной на сульфатированном цирконии, разработанные НПО «Нефтехим», внедрены на 11 НПЗ. Преимуществом данных катализаторов является их высокая активность, устойчивость к действию серы, азота и воды, полная восстанавливаемость после регенерации. Данные катализаторы не требуют подачи кислотного компонента, требуют пониженного расхода водорода. Срок службы катализатора составляет не менее 10 лет при 3-х летнем межрегенерационном пробеге.

Большой интерес с точки зрения углубления переработки нефти за счет переработки тяжелых нефтяных остатков представляет технология, предлагаемая ИНХС РАН по гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья на наноразмерных суспендированных катализаторах.

Таким образом, следует отметить, что в России разработан и внедрен в промышленность ряд современных конкурентоспособных на мировом рынке катализаторов и технологий нефтепереработки. Вопросы ускорения модернизации российских нефтеперерабатывающих заводов тесно связано с повышением роли отечественных компаний на российском рынке нефтегазопереработки и нефтехимии. Реализация этой задачи может стать реальностью лишь при налаживании эффективного взаимодействия государства, бизнеса, производства и науки.

Raw Material Change in the Petrochemical Industry? Impact of Biomass

Willi KEIM

Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, RWTH Aachen University,

Aachen, Germany

wrkeim@t-online.de

The backbone of today's petrochemical industry rests on fossil oil and gas as major raw materials. Ensuring their availability at reasonable prices represents one of the great challenges. Increasing population growth, increasing demand for oil and gas in emerging countries and concern regarding carbon dioxide emissions raise the question of the future availability of fossil raw materials. In their search to guarantee the needed raw material supply the chemical industry investigates various strategies looking at biomass as a source for renewable raw material. In Germany about 10% of biomass is already used by the chemical industry.

Current use of biomass is mainly based on sugar, starch and natural fats and oils, which are summarized under "first generation use of biomass". However, the first generation use of biomass approach brings the chemical industry in competition with nutrition for man and animal. Therefore, the use of "non-food-biomass", namely lignocellulose, is essential for further developments. Here technical routes are lacking and much more research and development is needed, but results look very encouraging.

One approach is the lignocellulose biorefinery (LCF). The biomass raw materials are separated into cellulose, hemicellulose, lignin and extracts. From these components chemical or enzymatic processing techniques yield sugar, fats/oils and refined products of lignin. These intermediates are subsequently fermented to produce such platform chemicals such as ethanol or lactic acid and polymers such as polyhydroxybutyrates. Also new platform chemicals such as 5-hydroxymethylfurfural could become the pillars for completely novel chemicals revolutionizing the chemical industry.

In another approach biomass is gasified to synthesis gas. Subsequently the synthesis gas can be converted to olefins and paraffins via Fischer-Tropsch technology.

A third approach converts synthesis gas to methanol and a follow-up industry "methanol approach" provides basic chemicals such as ethylene and propylene or ethanol and many others.

Also liquefaction of biomass to a liquid oil (bio-oil), gas and a solid via pyrolysis is under investigation.

For the mid-term (up to 2050) fossil oil and gas will continue to be the main raw material for the chemical industry. However, long-term (beyond 2050) it can be envisaged that fossil oil and gas will be gradually complemented and replaced by biomass. A "mixed-feedstock-economy" is thinkable.

All these developments will depend on the future raw material use of the energy providing industry. One shouldn't forget that only 5-10% of the fossil oil and gas is used by the petrochemical industry. Success in replacing fossil oil and gas in the energy field - for instance, going electric, energy-efficient constructions of home and houses or energy-efficient process optimizations - will extend the availability of fossil oil and gas for the chemical industry for a long time to come.

The fate of the chemical industry will be determined by research and developments, which are challenged to provide the necessary technology for both energy and chemicals. The right technology must be available when needed.

Мировая нефтехимия, новые технологии

Усеин М. ДЖЕМИЛЕВ

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

E-mail: ink@anrb.ru

В докладе будут рассмотрены разведанные запасы мировых источников углеводородного сырья (нефть, газ, уголь, биомасса), а также темпы добычи и потребления углеводородов на различных континентах и в государствах, располагающих этими ресурсами.

Большое внимание будет уделено сопоставительному анализу темпов добычи и потребления углеводородного сырья в различных нефтедобывающих регионах, включая Россию и Азербайджан.

МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ НЕФТИ И ОБЪЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ

Запасы нефти



Потребление нефти



Особый интерес и практическую ценность представляют данные о нетрадиционных, возобновляемых источниках углеводородного сырья, которые в будущем получат наибольшее развитие и потребуют создания принципиально новых технологий переработки этих потенциальных источников в ценные углеводороды.

Наконец, в докладе планируется обсудить новые химические технологии, а именно, технологии будущего, базирующиеся на применении возобновляемого сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (Грант НШ-2349.2008.3).

Ionic Liquids in Industry: Versatile Reaction Media and Catalysts

Alexander A. OLIFERENKO, Kenneth R. SEDDON

The QUILL Centre, School of Chemistry and Chemical Engineering,

The Queen's University of Belfast, Belfast, United Kingdom

a.oliferenko@qub.ac.uk

Ionic liquids made their debut about 10 years ago and since then have been rapidly emerging in almost all areas of science and technology. Technically, ionic liquid (IL) is a generalization of the well known concept of salt. Unlike the normal inorganic salts cations and anions of ionic liquids are bulkier organic, asymmetric species able to delocalize the charges and to attenuate the Coulombic forces, which results in extremely low melting points – at or even below room temperature. A wide range of liquid state, negligible vapour pressure, unique solvation properties plus enormous structural diversity make ILs highly promising for many stoichiometric and catalytic processes where they are used either as neat liquid phases or solid supports. Ionic liquids have already been successfully tested as solvents, catalysts and co-catalysts in oligomerisation of olefins, hydrogenation of aromatics, Friedel-Crafts alkylations, and Diels-Alder reactions. They improve rate constants and selectivity of transition metal-catalyzed reactions. ILs are able to solubilise metal nanoparticles and carbon nanotubes. They are also known to dissolve large amounts of gases such as CO₂, H₂S, SO₂, and N₂O. As unique selective solvents, ILs can do important industrial separations such as desulfurization, removal of sour gases and mercury from natural gas, removal of naphthenic acids from oil, and separation of aromatic hydrocarbons from alkanes. Ionic liquids can do many other interesting things: dissolve elemental sulfur, selenium, tellurium, and phosphorus; dissolve cellulose and other biopolymers, sustain and accelerate enzymatic reactions, etc. They can be used in the manufacturing of synthetic fibers, biofuels, and pharmaceutical ingredients. Evidently, ionic liquids are a prospective technology platform for chemical and petrochemical industry. But what is more important – environmentally benign, recyclable ILs form a basis of a truly green technology which is highly relevant to the emerging era of global challenges and global responsibility.

Bifunctional Catalyst-Stabilizers for Stereoregular Polymerization of Butadiene: from Laboratory to Industry

Akif H. AZIZOV, Nazil F. JANIBAYOV, Fuzuli A. NASIROV

Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes

of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

ipcp@baku-az.net

A new high activity and stereoregularity nickel and cobalt-containing homogeneous and heterogenized bifunctional catalytic dithiosystems have been developed for obtaining of low and high molecular 1,4-cis-, 1,4-cis+1,2- and crystalline syndiotactic 1,2-polybutadiene. They are based on the organic dithiocompounds of nickel and cobalt (O,O-dithiophosphates, N,N-dithiocarbamates and xanthogenates) in combination with aluminum organic compounds (alkylaluminummono- and dihalogenides, trialkylaluminums and alkylaluminumoxanes). The main distinguishing feature of these systems compared to known catalytic systems is their ability to preserve the produced polybutadiene from thermo- and photo-oxidative ageing. Furthermore they are characterized by: a) high catalytic activity and stereoselectivity; b) decreasing the amount of metal complex component (almost by one order); c) sharply increasing the output of the product amount (by 4-5 times); d) using the butadiene fraction with low content of basic substance (fraction C4) in the process.

Dependence of process outcomes on the nature of ligands of nickel- and cobalt-compounds, catalyst components concentration and ratio, as well as the influence of temperature on catalyst activity and selectivity are presented. Particularly, these homogeneous catalysts in toluene solution have shown very high activity and stereoregularity in butadiene polymerization: catalyst productivity – 10-110 kg polymer/g Me·h, butadiene conversion – 50.0-99.0 %, 1,4-cis content-80-96 %, 1,2-content- 94.0-99.0 %, intrinsic viscosity - 1.3-3.5 dl/g; crystallinity – 63.0-98.0 %, syndiotacticity – 93.0-98.5 %, melting point – 175-212 °C. The optimal parameters of synthesis of low- and high-molecular mass polybutadienes with various microstructures were established.

Cobalt-containing bifunctional catalytic dithiosystems have been heterogenized on various supports (such as silica gels, aluminum oxides, zeolites, carbon black, etc.) by the methods of direct impregnation or pre-alumination. The received data demonstrate that the heterogenized bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems prepared by the pre-alumination method

show very high activity in gas phase polymerization of butadiene. These catalysts productivity reaches up to 650.0-2200.0 kg PBD/g Co-h, which is much higher than the output of solution process using the same homogenous catalysts (57.0 kg PBD/g Co-h) and the known gas phase process using the heterogenized neodymium-catalysts (500.0 kg PBD/mol Nd-h).

In this report the results of kinetic regularities, MMD analysis, mechanism of catalytic actions, stabilizing efficiency and other investigations will be presented.

The systematical investigations of these systems in the processes of synthesis of polybutadiene with different stereoregularity enable us to create the new bifunctional catalyst-stabilizers with simultaneously high catalytic and stabilizing efficiency.

It will be discussed the results of the developed dithiosystems testing beginning from laboratory pilot plant up to industrial production scale.

By the efficiency of thermo- and photo oxidative stabilizing action the cobalt-containing catalytic dithiosystems significantly surpass the commercial antioxidant Agidol (NG-2246) and this is explained by the effect of catalytic inhibition in the dithiosystems. In their combined use the good compatibility of two antioxidants and synergistic actions has been found.

High activities of homogeneous and heterogenized bifunctional nickel- and cobalt-containing catalytic dithiosystems allow developing principally new ecologically favorable and economically beneficial technology of butadiene solution and gas phase polymerization processes.

Окислительное превращение алифатических спиртов на модифицированных цеолитах

Агададаш М. АЛИЕВ

Институт химических проблем им. Н.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

itpcht@itpcht.ab.az

Гетерогенно-каталитическое окисление алифатических спиртов относится к классу сложных многостадийных химических процессов, в результате протекания которых образуются альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры и продукты глубокого окисления. В качестве катализаторов для этих процессов применяют металлы (Cu, Ag, Au, Fe, Mo и др.), оксиды переходных металлов ($\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$, V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 и др.) и смеси оксидов и соли переходных металлов (ванадаты, вольфраматы, станнаты и молибдаты цинка, кобальта, висмута и др.). Процессы протекают в диапазоне температур 300-450°C с относительно низкой селективностью по целевому продукту.

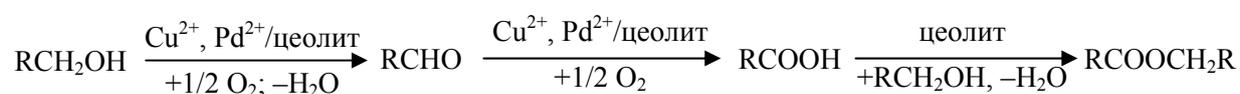
Методом ИК-спектроскопии выявлена роль брэнстедовских кислотных центров оксидных катализаторов ($\text{Cr}-\text{Mo}-\text{O}$, MoO_3) в гетерогенном парциальном окислении алифатических спиртов. Установлено, что аналогично жидкофазному варианту процесса, который протекает в кислотной среде с участием протонов через образования промежуточного соединения хромат эфира, при гетерогенном парциальном окислении также образуются поверхностные типы алкоксидов, которые формируются при взаимодействии брэнстедовских кислотных центров средней силы с адсорбированными на поверхности катализатора молекулами алифатических спиртов. Реакция гетерогенного парциального окисления алифатических спиртов протекает в результате взаимодействия этих алкоксидных образований с поверхностным нуклеофильным кислородом.

Разработка эффективных способов получения альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров окислением низших алифатических спиртов, представляет теоретический интерес, который обусловлен тем, что в литературе отсутствуют работы, посвященные подбору активного модифицированного цеолитного катализатора и изучению механизма и кинетических закономерностей реакций окисления алифатических спиртов на этих катализаторах.

Результаты наших исследований за последние 30 лет по разработке цеолитных катализаторов для реакций окисления алифатических спиртов послужили основой для создания принципов конструирования высокоэффективных полифункциональных

модифицированных цеолитных катализаторов для этих реакций на основе известных каталитических свойств переходных металлов и физико-химических свойств цеолитов. Установлено, что природные цеолиты клиноптилолит и морденит, а также синтетические цеолиты А, X, Y, HY, ZSM-5, HZSM-5, β -модифицированные катионами меди и палладия методом ионного обмена проявляют высокую активность в реакциях парциального окисления метилового, этилового, н-пропилового, изопропилового, н-бутилового, изобутилового, вторбутилового и изоамилового спиртов в альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры карбоновых кислот.

В результате проведенных исследований выявлено, что суммарную схему реакций парофазного окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах можно представить в следующем виде:



Для всех трех стадий этого механизма одним из адсорбционных центров являются бренстедовские кислотные центры. Из литературы известно, что парофазная этерификация уксусной кислоты этиловым спиртом протекает на цеолитных катализаторах с бренстедовскими кислотными центрами средней силы.

С целью разработки принципов конструирования активных катализаторов для реакций окислительного превращения алифатических спиртов нами исследована каталитическая активность около 40 разных цеолитов в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом.

С использованием экспериментальных кинетических данных составлен ряд каталитической активности исследованных цеолитов в реакции парофазной этерификации уксусной кислоты с этиловым спиртом, на основе которой разработаны 14 высокоэффективных катализаторов, цеолиты, модифицированные ионами Pd^{2+} и Cu^{2+} методом ионного обмена, для реакций селективного окислительного превращения алифатических спиртов в альдегиды, карбоновые кислоты и эфиры. Методом ЭПР исследована роль ионов меди в реакции окисления алифатических спиртов. Экспериментально исследованы роли Pd^{2+} и бренстедовских кислотных центров в реакции окислительного превращения алифатических спиртов.

На основе анализа литературных материалов и полученных нами экспериментальных данных предложен стадийный механизм для реакций окислительного превращения на модифицированных цеолитных катализаторах. На основе этого механизма составлены обобщенные теоретически обоснованные кинетические уравнения для образования альдегидов и кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров.

Synthesis and Study of Nano- Metal Catalysts by Metal Vapor Method in Hydroconversion of n-Alkanes

Vagif M. AKHMEDOV^a, Soliman H. AL – KHOWAITER^b

^a*Baku State University, Baku, Azerbaijan*

^b*King Abdulaziz City for Science & Technology, Riyadh, Saudi Arabia*

akhmed26@yahoo.com

Chemical materials in the nanometric range have attracted a great deal of interest due to their unusual properties that differ markedly from those of bulk systems. They continuously are occupying a prominent place in both fundamental and applied research. The synthesis of nanoscale metals and metal oxides has received considerable attention in view of their great potential for the design of highly efficient catalysts with specific dimensions and compositions. We have used for the first time the metal vapor techniques (MVM) to produce highly effective metal and metal-oxide containing catalysts [1-3]. Co-condensation of the metal vapors, such as Ni, Co, Ti, Zr, Pd, Pt, Ru, Re, Rh, Mo etc., with molecules like toluene yields the “metal solutions”. Physico-chemical analysis of these solutions showed that the produced particles are mostly in the nanometric range. This talk is focused on development of synthesis of advanced nano-metal catalytic systems by MVM and investigation of their catalytic properties in hydroconversion of n-alkanes [4].

Saturated hydrocarbons are among the least reactive and chemically most stable of all organic materials with their known abundant reserves. Activation of carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds under mild conditions will be the most fundamental step in any catalytic cycle designed to convert these vast sources into useful chemical materials. We have shown that the “nano-metal solutions” enable to activate C-H and C-C bonds in alkanes at low temperatures. For example, Ni-solution reacts with n-Pentane at -13 °C. Counterbalancing of these advantages, however, is short period usability of “nano-metal solutions” for the catalytic conversion of alkanes under homogeneous conditions: metal atoms easily aggregate yielding inactive bulky metal particles. To overcome this problem, the “metal solutions” were interacted with supports with different surface acidity and pore structures, resulted in synthesis of some novel *nanostructured solid catalysts* containing one or two different metals. By appropriate combination of metal and support the catalysts can be prepared possessing high isomerization activity and internal C-C bond cleavage selectivity in hydroconversion of C₅-C₁₆ n-alkanes. The overall activity of these catalysts in comparison with conventionally prepared samples, showed a pronounced increase: these catalysts so reactive that noticeable

conversion of tested hydrocarbons takes place even below 100°C. These catalysts produce significant differences in all product distributions. There are considerable changes from one alkane to other and to cycloalkanes. On the other hand, the activity and selectivity of the catalysts undergo significant changes in depending on the nature of the second metal and structure of support. One of the most important advantages of nano-metal-supported catalysts is their high stability and they, in contrast to the soluble analogs, can be used over a long period.

The reactivity of n-alkanes with respect to both hydroisomerization and hydrocracking reactions increases with increasing molecular weight. The final product slate of reaction depends mostly on the chain length of n-alkane and pore morphology of supports. With this respect, zeolites with different pore sizes (ZSM-5, Y, β , M-41) were used as support in preparation of catalysts to investigate these effects in detail. According to consecutive reaction mode, if there are no shape restriction and diffusion limitation, high n-alkanes can undergo successive conversion into mono-, di-, and tri-branched intermediates inside support pore before cracking. In the case of cracking of multi-branched intermediates, only iso-alkanes of gasoline range will be produced, which is of utmost interest for production of eco-clean high octane gasoline. On the other hand, as the support pores are getting smaller, the formation of bulkier multi-branched isomers will be restricted. Under these conditions of hydroconversion, the selectivity of less branched isomers high alkanes can be increased up to 85-90%, which is important to produce lubricant oils with good cold flow properties.

Reactivity of methane towards MVM-made nano-structured catalysts is sharply different from its homologues and can be easily polymerize to high alkanes and aromatics depending on the nature of transition metal and conditions of the process. Methane forms CH_x species on the catalyst surface at temperature range 200-350°C, which can be condensed into high alkanes by hydrogen treatment. Combination of Ru with Re and Pt gives the best results. The yields of C₂-C₆ under optimal conditions achieves up to 30%. Increasing the reaction temperature up to 700-750°C causes the one step conversion of Methane into aromatics: Benzene was the main reaction product in this case.

References:

- [1] Akhmedov, V.M., Anthony, M.T., Green, M.L.H. and Young, D. J.Chem.Soc., Chem. Comm., (1974) 777-778.
- [2] Akhmedov, V.M., Anthony, M.T., Green, M.L.H. and Young, D. J.Chem.Soc., Dalton, (1975)1412-1419.
- [3] Akhmedov, V.M. and Al-Khowaiter, S.H., Catal. Rev. 44 (2002) 455-498.
- [4] Akhmedov, V.M. and Al-Khowaiter, S.H., Catal. Rev. 49 (2007) 33-139.

Hydrogen Production from Ethanol by Photocatalysis over Au/TiO₂. Effect of Particle Size and Polymorphism

Hicham IDRISS

*University of Aberdeen and Robert Gordon University, Department of Chemistry,
Aberdeen, UK*

h.idriss@abdn.ac.uk

Solar hydrogen production from renewables such ethanol and water is one of the promising methods for fuel generation either for direct combustion or to power fuel cells. Gold catalysts with finite nanoparticle size have been shown active for many dark catalytic reactions and in particular for oxidation reactions [1]. Their potential as active materials for photoreactions has received sporadic attention, however [2]. In this work we have prepared Au catalysts deposited on anatase and rutile TiO₂ nanoparticles of similar sizes in order to study their activity for the photo-production of H₂ from ethanol alone as well as in presence of varying amounts of water. The catalysts have been studied by BET, XRD, HRTEM, XPS, and TPD while their catalytic reaction was followed in liquid slurry under UV illumination by GC. Au mean particle size between ca. 3 and 30 nm size were prepared on both supports. Our study indicated the following

1. While small Au particle catalysts are more active than larger ones the photocatalytic activity tracks the amount of Au without particle size effect in contrast to dark reactions.
2. The rate of the photocatalytic reaction is largely determined by the bulk electron-hole recombination of the TiO₂ support. For the same Au particle size and the same TiO₂ particle size the rate of H₂ production on anatase is about 100 times faster than that observed on rutile.
3. Moreover, we have investigated the effect of the particle size of the support. To conduct this we have tested two types of Au/TiO₂ anatase catalysts. Both catalysts contain the same loading of Au (2 wt.%) with similar particle size distribution (5-7nm) but one with TiO₂ particle size of 10-15 nm and the other with TiO₂ particle size of ca. 150 nm. No effect on the reaction rate was observed once the rate is normalised per unit area [3] and figure 1.

4. Extraction of reaction rates from the best performing catalyst indicates that a production of ca. 5 L of $\text{H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ Catal. can be obtained. This production rate puts these catalysts as promising materials for H_2 generation for applied devices.

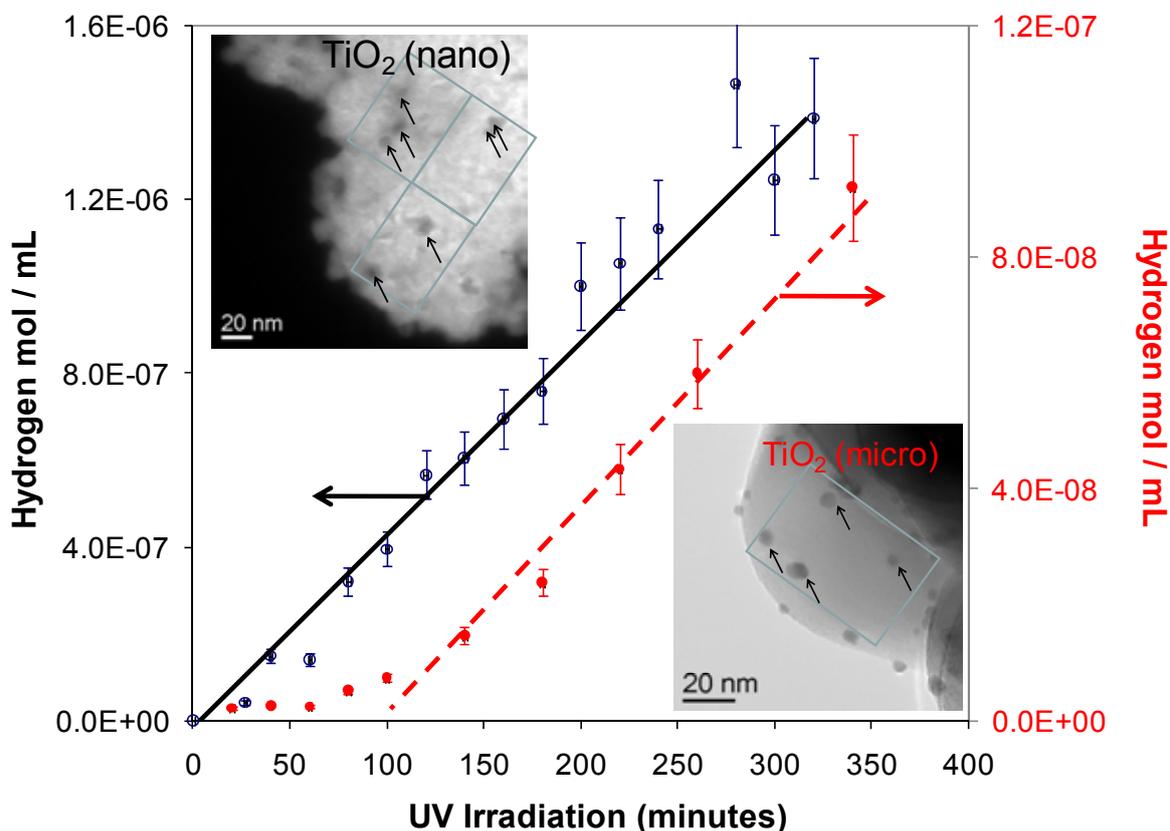


Figure 1: H_2 production as a function of time using two types of catalysts: Au/ TiO_2 (micro-size) left Y axis and Au/ TiO_2 (nano-size) right Y axis. In both catalysts Au particle size is about 5-7 nm and Au load is 2wt.%. The BET surface areas are $10 \text{ m}^2/\text{g}$ for the micro-size particle and $105 \text{ m}^2/\text{g}$ for the nano-size particle (adapted from reference 3). The two insets are TEM images of the catalysts. The one for the micro size is a bright field TEM image where the Au particles are indicated by arrows, the one for the nano-size catalyst is a dark field TEM image to highlight Au particles as their size is close to that of TiO_2 particles. The rectangles in both TEM images are of the same dimension.

References:

- [1] Chen, M.; Goodman, D.W.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1860; and references therein.
 [2] Bahruji, H.; Bowker, M.; Davies, P.R.; Al-Mazroai, L.S.; Dickinson, A.; Greaves, J.; James, D.; Millard, L.; Pedrono, F. *J. PhotoChem PhotoBio A: Chemistry*, in press
 [3] Nadeem, M.A.; Murdoch, M.; Waterhouse, G.I.N.; Metson, J.B.; Keane, M.A.; Llorca, J.; Idriss, H. *J. PhotoChem PhotoBio A: Chemistry*, in press.

Биомиметический катализ в реакции окисления пероксидом водорода**Тофиг М. НАГИЕВ***Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан,**Азербайджанская Национальная Энциклопедия, Баку, Азербайджан**t.nagiev@azeurotel.com*

В имитационном катализе конструируется реальная модель (имитатор), имитирующая объекты и процессы ферментативного катализа по основным (но не полным) характеристикам (селективность, мягкость условий, механизм работы активных центров и т.д.). Поскольку имитируются только определённые свойства фермента, то здесь не возникает претензии на полноту описания объекта-энзима, хотя не исключается возможность достижения оптимума по его отдельным свойствам. Имитационная модель фермента позволяет получить вполне приемлемые катализаторы, используя подчас неточную и частично противоречивую информацию.

Подавляющее большинство биоимитаторов функционирует в жидкой фазе. Их активность зависит от природы растворителя, реакционной среды и клеточных эффектов. От этих влияний в значительной степени свободны газофазные процессы окисления, которые в первом приближении можно рассматривать как окисление в квазиидеальных условиях. Разумеется, бессмысленно говорить о ферментативных реакциях в газовой фазе. Однако моделировать каталитические функции системы в газовой фазе можно, что во многом облегчит расшифровку реакционного механизма, неуслужнённого факторами, сопутствующими жидкофазному окислению.

Имитационные модели ферментов, несомненно, должны соответствовать определённым физико-химическим особенностям объекта-энзима. Отличительной чертой любого биомимика является его относительно небольшой размер и более простая структура.

Отличия ферментов от химических катализаторов обусловлены причинами, по которым их каталитические группы проявляют свойства, не характерные для них в свободном состоянии, а сами ферменты гораздо более эффективны, чем любые гомогенные катализаторы. Преимущество гетерогенно-каталитических систем перед гомогенными состоит в том, что они могут за счёт кислотно-основных групп носителя-матрикса моделировать аналогичные каталитические центры белковой части ферментов, в то

время как у гомогенных катализаторов такая возможность либо отсутствует, либо за счёт растворителя и введения добавок удаётся достичь небольших эффектов.

В целях достижения высокой селективности необходимо реализовать ферментативный механизм превращения субстрата, когда все каталитические группы активного центра действуют на субстрат одновременно, превращая его в конечный продукт. Поэтому нанесённый каталитический центр биоимитатора должен обладать свойствами, которые проявляются только в ансамбле с кислотно-основными каталитическими группами. В противном случае центр окажется неактивным в катализе.

Для биомиметического катализа очень важно, чтобы участки присоединения и отщепления протонов были разделены химическими связями, претерпевающими перестройку: расщепление и возникновение связей в активном комплексе осуществляется за счёт альтернирующего изменения кратности ± 1 . Такая совокупность связей названа цепью перераспределения связей (ЦПС).

В гетерогенных биоимитаторах принципиально возможно получить более или менее устойчивые структуры ЦПС, особенно когда адсорбционные и каталитические центры совмещаются, т.е. одни и те же активные центры несут в себе обе функции – удерживания и превращения субстрата.

В гетерогенных моделях (биоимитаторах), где каталитические группы активного центра фиксированы не столь упорядоченно, как в ферментах, часть каталитических групп, благодаря их дисперсности на поверхности носителя, будет расположена в позициях, благоприятных для образования ЦПС. Отсюда вытекает весьма важное следствие: **гетерогенность биоимитаторов является необходимым качеством, обеспечивающим фиксированность каталитических групп.**

Рассмотрены важнейшие достижения в этой области катализа, в частности новые подходы к синтезу и исследованию биоимитаторов каталазных, пероксидазных и монооксигеназных реакций для газофазного окисления пероксидом водорода.

Литература:

T.M.Nagiev. Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide. Elsevier. Amsterdam. 2007. p. 325.

Т.М.Нагиев. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку. Элм, 2001, стр. 404.

Каталитическое окисление C₁-C₄ алканов в промышленно важные продукты

Кусман ДОСУМОВ

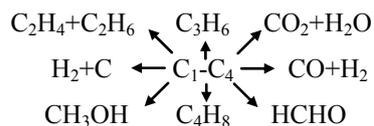
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,

Алматы, Республика Казахстан

orgcat@nursat.kz

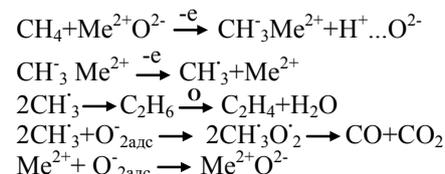
Природный и нефтяные попутные газы (основные составляющие алканы - метан, этан, пропан, бутаны) в основном используются в виде технического промышленного моторного, бытового топлива. Исследования по разработке способов превращения C₁-C₄ алканов в полезные полупродукты и продукты является одним из перспективных и актуальных направлений. Работы проводятся в США, Японии, Китае, России (ИКСО РАН, ИХФ РАН), Украине (ИГ, ИФХ АН) и др. В данной работе представлены результаты исследования окислительной димеризации метана (ОДМ), окислительного дегидрирования этана (ОДЭ), окислительной конверсии пропана (ОКП), бутана (ОКБ) и смеси пропан-бутан (ОКПБ) в различные промышленно важные продукты химической промышленности. Показаны основные направления пути получения определенного вида продукта из конкретного сырья посредством используемого катализатора.

Основными направлениями окисления метана являются: селективное каталитическое окисление, паровой и сухой риформинг до синтез газа (нами разработаны катализаторы, где достигаются оптимальных соотношений CO:H₂=2, селективностью (S) по CO и H₂ равной 80-100%); глубокое окисление до диоксида углерода и воды (получены 98-100% превращение); ОДМ до этана и этилена (выход C₂H₄ достигает 14-19%, конверсия 23-32% и соотношении в продуктах C₂H₄/C₂H₆=3,6-9); окисление до формальдегида (прямой одностадийной конверсией получены устойчивые выходы до 4,0-4,75% за один проход с производительностью 300-1395 г/кг·ч) и метанола (наибольшие выходы достигают 2,0%, при конверсии 1,0-5,5%, селективность 80-100%); разложение до углерода и водорода. В процессе ОДЭ в основном получают этилен и водород (получен выход этилена в расчете пропущенный этан равный 46,4%, селективность 89,5%). В процессе ОКП, ОКБ и ОКПБ достигнуты выходы: по этилену



34,0%, 32,4-36,0% и 39,9-56,1%, S=42,5-60,3%; пропилена 17,6%, 9,0% и 26,9%, S=36,8%; выход суммы оксигенатов (C₃-C₄ спирты, ацетальдегид, муравьиная кислота) равен 2,5%, 8,8% и 27,0%, S=31,0 соответственно. ОКПБ варьированного состава дает возможность получения C₄H₈-18,6%, S=23,0%.

Роль природы активности катализаторов в окислении метана на катализаторах MeO/носитель проявляется адсорбцией CH₄ на ее поверхности и отрывом обнаруженных радикалов CH₃[·] и CH₃O₂[·] в газовой фазе (ТПД, ТПВ), которые димеризуются в C₂H₆ далее посредством дегидрогенизации образуется C₂H₄. Для обеспечения высокой селективности по C₂-соединениям, по-видимому, необходимо, чтобы скорость слабоадсорбированного O_{2адс}⁻ была ниже, чем скорость его диффузии в структуру Me²⁺O²⁻ с образованием O²⁻.



Активацию C₂-C₄ алканов на катализаторах гетерополикислота (ГПК)/носитель можно характеризовать предположительной схеме протекающих реакций идущих по сложному гомогенно-гетерогенному, радикальному механизму, об этом могут свидетельствовать полиэкстремальный характер образования продуктов, по влиянию температуры реакции и содержания ГПК на носителе. Предполагается, что адсорбция и активация алкана идет на поверхности катализатора (с участием кислотных центров и разных форм кислорода). Взаимодействие алканов может проходить с мостиковым фрагментом ГПК М/О\М до 600°C (кислород 1 и 2 структур), а при температуре выше 600°C работает гетерополиподобная структура МО (кислород 3 и 4 структур), по ИКС, ТПВ. В ходе рекомбинации радикалов в газовой фазе могут проходить следующие гомогенные реакции: 2CH₂[·] → C₂H₄; CH₂[·]+3O → CO₂+H₂O; H+H → H₂ и др. Регенерация катализатора происходит за счет паров воды и кислорода из реакционной смеси.

Основные выводы и рекомендации по процессу окислительной конверсии алканов (ОКА) C₁-C₄ в следующем. В ряду окисляемых алканов выход, селективность и производительность процесса по продуктам возрастают по мере уменьшения E разрыва связи C-H, т.е. возрастания содержания атомов углерода в молекуле: CH₄<C₂H₄<C₃H₈<C₃H₈+C₂H₄<C₄H₁₀ и наблюдается снижение оптимальной T_p от 800 до 600°C. Показано, что активировать процессы ОКА по получению продуктов целесообразно путем введения добавок к алкану (особенно трудно окисляемому) - других алканов, либо олефинов, а также воды.

KL-13

Каталитические процессы окислительной очистки углеводородного сырья от сернистых соединений

Ахмет М. МАЗГАРОВ, Азат Ф. ВИЛЬДАНОВ

ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт углеводородного сырья»

(ОАО «ВНИИУС»), Казань, Россия

vniius@mail.ru.

Объем добычи и переработки сернистых меркаптансодержащих нефтей и газоконденсатов неуклонно увеличивается как в странах СНГ, так и в других странах мира. Низкомолекулярные меркаптаны C_1-C_3 и сероводород обладают высокой токсичностью и летучестью, неприятным запахом, коррозионной активностью. Наиболее эффективным способом очистки нефтей, газов и нефтепродуктов от сероводорода и меркаптанов является их жидкофазное окисление в присутствии фталоцианиновых катализаторов.

Синтезированы и испытаны на активность в реакции окисления меркаптанов и стабильность в водно-щелочной среде более 50 образцов металлофталоцианинов. Скорость окислительной деструкции дисульфодталоцианина кобальта имеет вид:

$$\tau = 0.258 \cdot 10^6 \cdot \exp(-54680/RT) \cdot [\text{ДСФК}]$$

Разработаны два способа увеличения срока службы (или уменьшения дезактивации) гомогенных фталоцианиновых катализаторов:

- а) целенаправленный синтез новых стабильных фталоцианинов кобальта за счет введения заместителей в бензольные кольца;
- б) ингибирование реакции окисления фталоцианинов кобальта путем непрерывного введения в реактор низкомолекулярных сернистых соединений.

В результате фундаментальных исследований разработан отечественный фталоцианиновый катализатор ИВКАЗ, который в 2-4 раза активнее и стабильнее, чем западные аналоги.

Впервые в мире разработан и внедрен на СП «Тенгизшевройл» процесс ДМС-1 для очистки Тенгизской нефти от низкомолекулярных меркаптанов C_1-C_3 с использованием гомогенного фталоцианинового катализатора ИВКАЗ. Две установки ДМС мощностью по 4 млн.тонн в год эксплуатируются с 1996 года.

С использованием фталоцианинового катализатора ИВКАЗ разработаны процессы ДМД-2К (для очистки углеводородов от $H_2S+CO_2+CS_2+RSH$), ДМД-1 (для демеркаптанзации керосина) и Серокс-W (для очистки сточных вод от сернистых соединений).

Лицензии на процессы ДМС и ДМД проданы нефтяной компании Ирана (RIPI).

СВЧ-технологии в гетерогенном катализе**Юрий Н. ЛИТВИШКОВ***Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан**chem@science.az*

Комплексную проблему энергосбережения и рационального использования природных ресурсов в нефтепереработке и нефтехимии необходимо решать, переходя на технологии нового типа, путем создания новых классов процессов, базирующихся на физических явлениях, повышающих эффективность химических превращений и энергомассообмена.

В этой связи начавшееся примерно 40 лет назад применение технологий, использующих энергию сверхвысокочастотного излучения (СВЧ) в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, медицине и биологии, в первую очередь в технологических процессах нагрева и сушки, в последние годы продолжает успешно распространяться в области наукоемких технологий, в том числе – процессов приготовления катализаторов и осуществления каталитических превращений.

Поэтому, проведение исследований, связанных с изучением аспектов воздействия микроволнового излучения на протекание ряда химических и нефтехимических процессов, в частности гетерогенно-каталитических, является важным и актуальным направлением их интенсификации, как в лабораторном, так и в промышленном масштабе.

В докладе обобщены существующие современные представления о процессе микроволнового нагрева различных материалов относящихся к классам диэлектрик–металл, диэлектрик–полупроводник, составляющих основу потенциально–эффективных гетерогенных катализаторов нанесенного типа.

Приводятся результаты исследований термоллиза различных солей металлов переменной валентности IV периода в поле СВЧ с образованием оксидных соединений – компонентов активной массы разрабатываемых катализаторов, а также влияния СВЧ-излучения на текстурные характеристики носителя – оксида алюминия, формирующегося путем декомпозиции раствора алюмината натрия в гидрогель гидроксида алюминия и последующей его термической обработки.

На примерах приготовления многокомпонентных гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления ксилолов, деалкилирования алкилароматических углеводородов с водяным паром, восстановительного аминирования карбоновых кислот и аминоспиртов, а также осуществления перечисленных, и некоторых других реакций в электромагнитном поле СВЧ–диапазона продемонстрированы особенности микроволнового нагрева, и преимущества использования этого источника энергии по сравнению с традиционными способами термического воздействия на реакционные системы.

Платиновые катализаторы превращения углеводородов

Владимир А. ЛИХОЛОБОВ

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

val@ihcp.oscsbras.ru

Платинусодержащие катализаторы широко используются в осуществлении важнейших процессов нефтепереработки, нефтехимии, органического синтеза, производства энергии, природоохранных технологий. Суммарно, на эти цели в мире используется около 40 % производимой платины. Занимая ведущие позиции по своей стоимости, платина тем не менее, благодаря уникальному набору своих физико-химических свойств до сих пор является незаменимым компонентом катализаторов для осуществления ключевых и системообразующих для современной цивилизации процессов. В связи с этим не теряют свою актуальность научные и инженерно-технологические исследования по повышению эффективности использования платины в таких процессах.

В докладе рассмотрено состояние исследований в области приготовления, изучения строения и каталитических свойств платина-алюмооксидных систем как базовых для получения катализаторов риформинга, скелетной изомеризации, дегидрирования, гидрогенолиза алканов и др. Основное внимание уделено работам по исследованию молекулярных механизмов образования на поверхности оксидного носителя тех или иных форм платины (металлической, кластерной, ионной), ответственных за протекание различных трансформаций молекул углеводородов, разработке методов регулирования соотношения концентраций этих форм платины, идентификации присущих им физико-химических свойств.

С использованием современных методов исследования (IR-, RDF-, NMR-Pt¹⁹⁵, EXAFS, XPS, HREM и др.) детально изучен процесс взаимодействия хлоридных комплексов платины с оксидом алюминия. Это позволило идентифицировать по крайней мере три состояния адсорбированных форм комплексов платины, различающихся соотношением хлор-платина, числом мест координации и нуклеарностью. Формы комплексов платины, связанные с поверхностью оксида алюминия несколькими связями, трудно восстанавливаются водородом и являются активными в дегидроциклизации алканов. Их относительное количество можно увеличить, проводя специальную

KL-15

гидротермальную обработку системы «окись алюминия-хлоридный комплекс платины» или увеличивая дефектность поверхности носителя.

С целью решения вопроса о снижении содержания платины в промышленных каталитических системах изучено влияние введения палладия в платина-алюмооксидные катализаторы. Найдено, что палладий существенно влияет на процесс формирования активных платиновых центров и позволяет до определенной степени замещения уменьшить содержание платины в катализаторе без потери им необходимых каталитических свойств.

С целью уменьшения крекирующей активности платина-алюмооксидных катализаторов выполнено исследование систем на основных алюмооксидных носителях (смешанных магний-алюминиевых оксидах). В этом случае удалось найти условия формирования катализаторов с плоскими частицами платины, показавших повышенную активность в реакции C_5 -дегидроциклизации алканов и пониженную активность в реакции их гидрокрекинга.

Отдельная часть доклада посвящена рассмотрению вопросов использования результатов фундаментальных исследований для усовершенствования промышленных платиновых катализаторов превращения углеводородов. Показаны возможности создания каталитических композиций для повышения выхода ароматических соединений, понижения содержания бензола, вовлечения в процесс ароматизации легких алканов, гидроизомеризации риформинг-бензина и ряда других. Некоторые из разработанных композиций прошли пилотные и опытно-промышленные испытания.

Каталитический крекинг металлсодержащего сырья

Сергей В. ЛЫСЕНКО, Эдуард А. КАРАХАНОВ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

ls@oil.chem.msu.ru

Переработка каталитическим крекингом металлсодержащего сырья, такого как прямогонный вакуумный газойль с концом кипения до 580°C или смеси мазута с газойлями, в бензиновые и дизельные фракции с высокими технико-экономическими показателями представляет собой в настоящее время актуальную задачу. Тяжелые металлы, прежде всего, никель и ванадий, которые содержатся в указанных видах сырья, при переработке откладываются на катализаторах крекинга и отравляют их. При этом уменьшается выход целевых продуктов, увеличивается выход нежелательных в процессе кокса и водорода. Соединения никеля катализируют дегидрирование углеводородного сырья. Оксиды ванадия, которые образуются в регенераторе, разрушают цеолит – активный компонент катализатора крекинга. Борьбу с отравляющим действием металлов осуществляют, главным образом, путем деметаллизации сырья, использованием специальных катализаторов и пассивацией тяжелых металлов на катализаторах. Применение указанных способов позволяет вовлечь в процесс каталитического крекинга металлсодержащее сырье, тем самым углубить переработку нефти и производить дополнительное количество высококачественного топлива и продуктов нефтехимии. Анализируются достоинства и недостатки каждого из способов. Использование пассиваторов – специальных веществ, которые добавляются в количестве 10-50 г на тонну перерабатываемого сырья, практически не требует капитальных затрат, в значительной степени уменьшает дезактивацию катализаторов крекинга и дает возможность при переработке тяжелого сырья на каждой из установок получать дополнительную прибыль, которая исчисляется миллионами долларов в год. Наряду с литературными данными, приводятся результаты собственных исследований, в том числе испытаний разработанных пассиваторов на опытно-промышленной установке с использованием в качестве сырья смеси мазута с вакуумным газойлем.

In Situ EMR/GC-MS Study of Light Alkanes Hydrogenolysis over Ni-Containing Bimetallic Catalysts

Etibar H. ISMAILOV, Musa I. RUSTAMOV

*Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan
spinel@azeurotel.com*

Hydrogenolysis of C₃-C₇ alkanes over Ni-containing bimetallic solid catalysts using of in-situ EMR (electron magnetic resonance) in combination with chromato-mass-spectrometric analysis of gas phase products is studied and the results are presented. Constructed system based on Jeol JES-PE-3X ESR spectrometer, GC and flowing micro-catalytic reactor allowed to obtain the simultaneous kinetic and spectral data directly about magnetic species (stable, intermediates), sites of catalysts, and reaction products. The main attention is paid to registration of magnetic state and phase transitions of active components and mechanism of reaction as a function of reaction condition. The main features of the investigated systems:

Para/superpara-ferromagnetic phases coexist over a wide range of temperature.

The peculiarities in behaviour of the resonance fields for each of the phases near the temperature boundaries of the phase coexistence region are observed. The resonance field for the paramagnetic phase becomes dependent on the shape of the sample, the saturation magnetization and the fraction of the ferromagnetic phase. The geometry of a phase distribution depends on an external magnetic field.

Active component shows particles size-sensitive selectivity in hydrocarbon reactions. Ensembles of a certain size are essential for some reactions to occur (hydrogenolysis, isomerization, carbonaceous layer formation). Hydrogenolysis prevails and the extent of multiple (consecutive) reactions increases substantially over the catalysts with more content of Re(Mo). Multiple reactions are also enhanced with decreasing of the Ni particle size of catalysts.

XRD phase analysis, XRF element microscopy mapping of active component before and after interaction with reaction mixture as a function of temperature and duration are under way.

ORAL PRESENTATIONS

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

*Section I. Catalysts for the processes of petrochemistry and oil refining;
Physical and chemical aspects of catalytic processes
and catalysts in petrochemistry and oil refining*

*Секция I. Катализаторы процессов нефтехимии и нефтепереработки;
Физико-химические исследования каталитических процессов
и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки*

OP₂₀-I-1 ÷ OP₂₀-I-10
OP₁₀-I-1 ÷ OP₁₀-I-12

*Section II. Nano-technologies in catalysis;
Environmental problems of catalysis*

*Секция II. Нанотехнологии в катализе;
Экологические проблемы катализа*

OP₂₀-II-1 ÷ OP₂₀-II-8
OP₁₀-II-1 ÷ OP₁₀-II-15

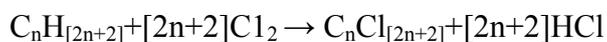
Перлит и обсидиан как эффективные катализаторы для оксихлорирования углеводородов в реакторе кипящего слоя

М.С. САЛАХОВ

Институт полимерных материалов НАНА, Сумгайыт, Азербайджан

salahoy.jnustafa@mail.ru

Общеизвестно, что широко используемые в промышленности реакции заместительного хлорирования углеводородов сопровождается выделением хлористого водорода, на образования которого расходуется половина вступившего в реакцию хлора [1].



Для одновременного использования выделившегося хлористого водорода, целесообразно осуществлять реакцию окислительного хлорирования, позволяющую сопровождать реакцию металепсии окислением образовавшегося хлористого водорода в хлор с применением специальных избирательных и доступных катализаторов. Перлит и обсидиан исследованы и используются в производстве строительных материалов, в сельском хозяйстве (перлит), драгоценных камней и хирургических инструментов и др.(обсидиан). Сведения об их использовании в качестве катализаторов процессов хлорирования и оксихлорирования практически отсутствуют.

Наши систематические исследования по хлорированию углеводородов в реакторе кипящего слоя мелкодисперсных контактов привели к возможности использования различных природных минералов (активированный уголь, кварцевый песок, пемза) [3], среди которых обсидиан и перлит оказались более эффективными катализаторами для осуществления реакции окислительного хлорирования углеводородов [4]. В настоящем докладе представлены некоторые итоги исследований, проведённые в этом направлении. Установлено, что хлористый водород в реакторе кипящего слоя мелкодисперсного обсидиана и перлита при температуре выше 250°C количественно превращается в хлор [5].

Этот процесс совмещался с оксихлорированием пропилена до хлористого аллила [6] и изобутилена до хлористого изокротила [7] с использованием свободного хлора, а также хлористого водорода, образовавшегося в процессе хлорирования и кислорода воздуха. Реакции окисления хлористого водорода и окислительного хлорирования пропилена и изобутилена сначала проводили в стеклянном реакторе кипящего слоя с диаметром

ОР₂₀-I-1

50мм, а затем, на примере оксихлорирования пропилена до хлористого аллила, испытывали в пилотном металлическом реакторе с диаметром 1500мм при температуре 300-500°С. Установлено, что оксихлорирование пропилена с использованием эквимольных количеств реагирующих компонентов в реакторе «кипящего слоя мелкодисперсного (60-100мм) перлита при t=450°С обеспечивает 90%-ный выход целевого продукта.

Перлиты и обсидианы - это стекловатые вулканические породы широко распространенные во всем мире, в том числе и в Азербайджане [8]. Ниже приводятся некоторые свойства и химический состав испытанных образцов Азербайджанского месторождения обсидиана и перлита: удельный вес невспученных обсидиана (черно-блестящий)-2,32; и перлита (светло-серый)-2,31.

Химический состав:

Обсидианы: SiO₂-74,70; TiO₂-0,08; Al₂O₃-13,41; Fe₂O₃-0,71; FeO-0,91; MnO-0,03;

CaO-1,01; MgO-0,32; Na₂O-4,32; K₂O-0,06; H₂O-0,44; P₂O₅-0,06

Перлиты: SiO₂-72,44; TiO₂-0,22; Al₂O₃-12,78; Fe₂O₃-0,94; FeO-0,35; MnO-0,12;

CaO-1,34; MgO-0,39; Na₂O-2,99; K₂O-0,12; H₂O-4,64; P₂O₅-0,02

Литература:

[1] M.S.Salakhov, M.M.Guseinov, Flam retardant monomers from chlorinated petrolum hydrocarbons // Chemtech Yauary, 1978, s.45-51.

[2] А.В.,Топчиев, В.А.Кренцель // Сб. Химическая переработка нефтяных углеводородов, М. Изд АН СССР, 1956, стр.277.

[3] ММ.Гусейнов, М.С.Салахов, С.М.Мамедов. Исчерпывающее хлорирование пиперилена // Азерб. Хим. Ж. 1963, №4, с.17-20.

[4] М.С.Салахов, М.М.Гусейнов, Ч.А.Чалабиев, И.Р.Ахвердиев. Оксихлорирование пропилена в аллилхлорид в псевдооживленном слое перлита // Ж.Хим. пром. 1975, №9, с.23-25;

М.С.Салахов, В.Сумаева, Б.Т.Багманов. Роль азербайджанских научно-инновационных исследований в развитии химической промышленности // Ж. Национальной Академии Наук Азербайджана Новости «Наука и инновация», 2009, №1, с.83-85; M.S.Salahov, V.Bagmanov. «Qaynar lay» reaktoru innovasiya kimya-texnoloji prosesləri II «Yeni informasiya texnologiyaların elmi-tədqiqat işlərinin informasiya təminatına tətbiqi IV elmi-praktiki seminarının materialları, Bakı, 15 may 2009, s.15-17.

[5] М.М.Гусейнов, М.С.Салахов, Ч.А.Чалабиев, И.Р.Ахвердиев. «Способ получения хлора окислением хлористого водорода воздухом на катализаторах» // А.С. СССР № 487018, Б.И. 1975, №37.

[6] М.М.Гусейнов, М.С.Салахов, Ш.Д.Джабарзаде, Ф.Ф.Муганлинский, И.Р.Ахвердиев, А.И.Мамедов, М.А.Кашкай. «Способ получения хлористого аллила» // А.С. СССР № 400564, Б.И. 1973, №40.

[7] М.М.Гусейнов, М.С.Салахов, Ш.Д.Джабарзаде, С.Г.Гасанов, Ф.М.Мехтиева. «Способ получения хлористого изокротила» // А.С. СССР №166328, Б.И. 1964, №22.

[8] М.А.Кашкай, А.И.Мамедов «Перлиты и обсидианы» Изд. АН Азерб., Баку 1961, стр.145.

**«Гетерогенизированные» дитиосистемы на базе силикагеля –
катализаторы полимеризации бутадиена**

**Н.Ф. ДЖАНИБЕКОВ, Ф.А. НАСИРОВ, С.Р. РАФИЕВА, Г.Н. ГАСАНОВА,
Ф.Н. НОВРУЗОВА, Е.И. МАРКОВА**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

azmea_nkpi@box.az; anirsp@dcacs.science.az

Для полимеризации олефиновых и диеновых углеводородов широко используется гомогенный катализ с применением каталитических систем типа Циглера-Натта.

Наряду с преимуществами (высокая селективность, большая скорость реакции и т.д.), гомогенный катализ обладает некоторыми существенными недостатками, такими как одноразовое использование катализаторов, необходимость промывки полимера от остатков катализаторов, имеющих в составе тяжелые металлы, образование большого количества сточных вод, что создает неблагоприятную экологическую обстановку вокруг производства, сложность создания непрерывного производства, применение в качестве растворителя большого количества ароматических углеводородов (бензол, толуол).

Нами были созданы бифункциональные гомогенные катализаторы-стабилизаторы, работающие как активные и высокоселективные каталитические системы в процессе полимеризации диеновых углеводородов, которые оставаясь в полимерной матрице, проявляют высокую стабилизирующую эффективность против тепловой и световой деструкции полимера. Ставилась задача поиска «гетерогенизированных» каталитических систем, обладающих преимуществами гомогенного и гетерогенного катализа. Исходя из этого, нами были разработаны «гетерогенизированные» каталитические системы путем фосфоросернения силикагеля с получением комплексов металлов переменной валентности (Ni, Co, Cu, Fe, Cr и т. д.).

Известно, что фосфоросернение спиртов и фенолов с P₂S₅ происходит за счет водорода гидроксильной группы, имеющейся в их молекуле. Силикагели также имеют гидроксильные группы в своем составе и, в принципе, можно осуществить реакцию их фосфоросернения, синтезировать 0,0-дизамещенные дитиофосфорные кислоты, химически связанные с носителем, на основе которых получить металлокомплексные соединения.

Процесс фосфоросернения осуществляли между безводным силикагелем и P₂S₅ в суспензии ксилолов при 135-140°C до полного выделения H₂S, который пропускался

ОР₂₀-I-2

через водный раствор CdCl_2 с получением осадка CdS , по количеству которого рассчитывалось количество выделенного H_2S . Для полного удаления H_2S из реакционной зоны процесс проводили под небольшим вакуумом (600 – 650 мм Hg). После завершения реакции масса промывалась горячим этанолом. В этом случае реакционная масса полностью освобождалась от остатков P_2S_5 , т.к. этанол активно взаимодействует с P_2S_5 даже при нормальной температуре с получением 0,0-диэтилдитиофосфорной кислоты.

Дитиофосфорилированный силикагель сушился под вакуумом при 60-70°C, и затем на его спиртовую суспензию при 80-90°C подавался спиртовый раствор неорганических солей металлов. После охлаждения продукт реакции отфильтровывался и сушился при 60 -70°C под вакуумом.

Исходная кислота и металлокомплексные соединения анализировались аналитическим путем (содержание P, %), а также методами –ИКС, ЭПР, рентгено-фазовый ДТА и оптическая микроскопия. Было установлено, что и в процессе фосфоросернения и при получении металлокомплексов в структуре силикагеля происходят значительные изменения. Так, в ИК- спектрах появляются колебания, присущие группам  $\text{S} - \text{H}$, а в металлокомплексах – Me-S , а также смещение полос поглощения основных групп исходного силикагеля.

Такие же изменения происходят в фазовых переходах от исходного силикагеля до образования металлокомплексов. По данным ДТА существенные изменения наблюдаются и в температурных характеристиках с переходом силикагеля в металлокомплексы.

Микроскопические исследования показали, что при этом наблюдается разрыв каркаса силикагеля, что приводит к уменьшению размеров его частиц.

Синтезированные силикагель-дитиофосфатные комплексы Co(II) и Ni(II) были исследованы в качестве компонентов в реакции полимеризации бутадиена в сочетании с алюмоорганическими соединениями при соотношении 1:100 в суспензии и в газовой фазе. Для сравнения в тех же условиях исследовалась гомогенная каталитическая система 0,0-дифенилдитиофосфат Ni(II) и 0,0-ди-4-метилфенилдитиофосфат Co(II) .

Было установлено, что "гетерогенизированные" системы обладают активностью селективностью, не уступающие гомогенным каталитическим системам. Интерес представляет то обстоятельство, что на Ni -содержащих системах удается получить высокомолекулярный полибутадиен с высоким содержанием 1,4-цис - звеньев, что практически невозможно при гомогенном катализе.

Dehydrogenation of 4-Vinyl Cyclohexene to Ethylbenzene and Styrene on the Carbonized Pentasil Modified by Platinum and Gallium

**Kh.M. ALIMARDANOV, A.A. ALIYEVA, M.F. ABBASSOV, O.A. SADIGOV,
N.A. JAFAROVA**

*Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan*

aliyeva.amea@rambler.ru

Pentasilas as well as mesoporous zeolite-containing systems, modified by Ga and Pt, Ga, show high activity and selectivity in aromatization of unsaturated hydrocarbons, alkylation of benzene by propane or isopropanol, dehydrodisproportionation and dehydroalkylation of C₇-C₈ alkyl-substituted cyclohexanes by methanol, etc. However, these catalytic systems have not been studied enough in processes of dehydrogenation of hydrocarbons, including alkylarenes.

This report gives results of oxidative dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene (4-VCH) and ethylbenzene (EB) on nanocomposite systems, prepared on the basis of zeolites modified by Pt, Ga and Gd, and hydrocarbon nanoparticles immobilized in them (HNI).

Investigations were carried out on laboratory plant at 0.1mPa. Hydrogenous forms of HNa-mordenite (HNa-M, SiO₂/Al₂O₃=X=10), HNa-ZSM (X=30) and HNaY (X=4.8) were used as initial zeolites. Decationation degree is 75 mass %. Catalyst samples containing 3.0 mass % of Ga₂O₃, 2.0 mass % of Gd₂O₃ and 0.5 mass % of Pt, were used in experiments.

For comparison of activities, Pt-Ga-Gd-samples applied on HNI without zeolite matrix and zeolite without HNI, were prepared as well.

As a result of investigations it was established that in the course of the process on a freshly-prepared sample, yield of products of dehydrogenation first rises, and then slightly falls. Activity and stability of used samples after their regeneration (in air stream at 450-500°C within 4h.) significantly exceed data obtained on freshly-prepared catalysts.

Ratio and yields of products of dehydrogenation of 4-VCH (EB and styrene) depend on structure and degree of carbonization of zeolites. From zeolite catalysts in nonstationary state the largest quantity of EB at 470°C was obtained on Pt, Ga, Gd/HNaY (51.9%) and that of styrene was obtained on Pt, Ga, Gd/HNaM (20.4%).

OP₂₀-I-3

For study of catalytic properties, Pt, Ga, Gd/HNaZSM, containing 5 and 20 mass % of HNI were selected. Ratio and yields of products of oxidative dehydrogenation (OD) of 4-VCH and EB with this sample depend on catalysis conditions and hydrocarbon : oxygen molar ratio.

Unlike noncarbonized Pt, Ga, Gd/HNaZSM, on carbonized samples, conversion of 4-VCH starts at a lower temperature (320-340°C). Here the main product of dehydrogenation of 4-VCH is ethylbenzene. Styrene forms, starting from 370°C temperature, and intensification of its accumulation occurs at 400-425°C. The maximum yield of EB, and styrene (39.8-44.8 and 20.4-22.3%, respectively) is achieved on a nanocomposite system of Pt, Ga, Gd/HNaZSM containing 5 mass % HNI at 425-470°C. Upon the given system, OD of EB starts at 370°C, and a higher yield of styrene (52.5-55.2%) with (88.7-89.1%) selectivity is achieved at 470-500°C.

It should be noted that dehydrogenation of EB on zeolite-noncontaining sample of Pt, Ga, Gd/HNI starts at a lower temperature (320-350°C), as in the case of 4-VCH, however, activity of this system is low and the maximum yield of styrene doesn't exceed 39.0% (at 470°C). Immobilization of carbon particles on zeolite matrix of HNa-ZSM results in synergism of their action. Probably, this is conditioned by their mutual action upon distribution of metal cations in modification process.

On noncarbonized samples, dehydrogenation of 4-VCH is considerably followed by isomerization and disproportionation of initial hydrocarbon and products of dehydrogenation. Here isomerization of 4-VCH results only in conjugation of double bonds in molecule, with no changes in structure of initial hydrocarbon, i.e., formation of mixture of 3-ethylidenecyclohexene-1 and isomers of ethylcyclohexadiene-1,3. The latter easily dehydrogenate to EB and styrene.

Каталитическая конверсия низших спиртов

В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ, А.М. ИЛОЛОВ, Р.М. ТАЛЫШИНСКИЙ, К.В. ТРЕТЬЯКОВ

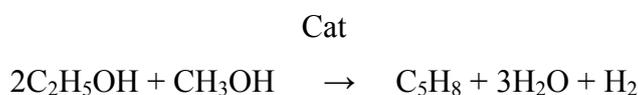
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

talyshinsky@list.ru

Изучение инициированного каталитического дегидрирования метанола в формальдегид открыло возможность применения пероксида водорода в качестве инициатора конверсии низших спиртов. Механизм возникающей при этом индукции сводится к переносу мобильных активных гидроксильных групп, генерируемых пероксидом водорода в первичной реакции, к активированной вторичной реакции. Это приводит в итоге к снижению активационного барьера образования формальдегида. Селективность каталитического процесса под влиянием инициатора повышается от 60-70 до 80-85% при снижении температуры при заданной степени превращения на 100 градусов.

Нами установлено, что функциональное действие пероксида водорода сводится к инициированию целевой реакции, модифицированию поверхности мобильными гидроксильными группами и к блокированию кокса. Отсюда возникает синергетический эффект при сочетании воздействия инициатора и кремнийсодержащего катализатора. Исследование возможности инициирования пероксидом водорода процесса получения дивинила из этанола показало, что температура реакции также снижается от 420-430°С до 360-380°С. При этом выход дивинила от теоретического значения повышается от 75%, имеющего место в производстве до 90-92%. Во всех перечисленных случаях, как в случае метанола, так и для этанола, концентрация пероксида водорода в системе составляет 1%.

Изученное в конверсии метанола и этанола влияние воды в концентрации, соизмеримой с количеством, вносимым из раствора пероксида водорода, показало практическое отсутствие влияния H₂O на степень коксования поверхности катализатора. Нами впервые предложен новый инициированный каталитический процесс получения изопрена из двух молей этанола и одного моля метанола. Предварительное испытание показателей на ZnO/γ-Al₂O₃ катализаторе, промотированном оксидом калия и термодинамический анализ реакции показали высокую перспективу указанной возможности:



Use of Nagiyev Superoptimality Principle in Phenol and Acetone Co-Production

E.M. DAHNAVI, Kh.E. KHARLAMPIDI

Kazan State Technological University, Kazan, Russia

dahnavi@rambler.ru

The phenol and acetone co-production method through isopropylbenzene hydroperoxide (cumene method) is the most economical compared to other methods and, therefore is widely used in developed countries. Currently, more than 95% world output of phenol is produced by cumene method, which was first developed and implemented on commercial scale in Russia under the leadership of P.G. Sergeev and B.D. Kruzhalov. Notwithstanding obvious advantages, this method remains very energy intensive, what is associated with multi-stage process, need for separation of main products and by-products of this production accompanied by multiple recirculation of flows. Due to significant depreciation of process equipment the resource intensity of production has increased and currently averages to 8.0 Gcal of steam, 60 kW of electricity, 0.4 Gcal of cooling, 900 m³ of process water and 1500 m³ of air per 1 ton of produced phenol.

Chemical reactions that form the basis of this process (oxidation of cumene to hydroperoxide, acid-catalytic decomposition of cumene hydroperoxide to phenol and acetone) are highly exothermic. However, energy potential of these reactions nearly is not used in industry, heat emitted by chemical reaction is removed by cooling water, then simply dissipates in cooling towers.

It has been found that use of Nagiyev superoptimality principle would significantly reduce the energy intensity of this production through efficient allocation of recycle streams, optimizing of raw material feed and discharge of reaction products.

The investigation presents a mathematical model of individual production units, optimization results and some recommendations for intensification of main processes of phenol and acetone co-production.

Новое поколение Al–Co–Mo-катализаторов
Новокуйбышевского завода катализаторов для получения моторных
топлив качества EURO -3, EURO -4

О.В. ЛЕВИН

ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (ООО «НЗК»),

Новокуйбышевск Россия

SEKR-NZK@nk.rosneft.ru

Для обеспечения новых требований к качеству моторных топлив на уровне европейских стандартов Евро-3 и Евро-4 нефтепереработчикам необходимо выполнить комплекс мероприятий направленных на повышение эффективности процесса гидроочистки:

- совершенствование каталитической системы;
- снижение объемной скорости подачи сырья (ОСПС) путем увеличения объема реакторов и объема загруженных катализаторов до 1,0-1,2 ч⁻¹;
- применение технологий, обеспечивающих повышение концентрации водорода в ВСГ и повышения давления процесса (строительство установок КЦА или производства водорода);
- организация равномерного распределения газо-сырьевой смеси по реактору, за счет применения эффективных распределительных устройств и технологии плотной загрузки;
- активация катализаторов современными сульфогентами типа ДМДС (технология Careflex);

Предвидя тенденции по ужесточению требований к качеству моторных топлив в РФ, Новокуйбышевский завод катализаторов (НЗК) с 1998 года совместно с Московским Государственным Университетом, Казанским Государственным университетом, Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского (ИОХ РАН), СамГТУ и ООО «Катализ» проводил научно-исследовательскую работу по совершенствованию качества выпускаемых алюмо-кобальт-молибденовых и алюмо-никель-молибденовых катализаторов гидроочистки.

Разработку современных катализаторов гидрогенизационных процессов на Новокуйбышевском заводе катализаторов начали с изучения механизма формирования текстуры активного оксида алюминия в процессе синтеза носителя и подбора технологических приемов для получения носителей с заданными структурными характеристиками. Выявленные закономерности формирования текстуры АОА, позволили существенно оптимизировать процесс приготовления промышленных

ОР₂₀-I-6

катализаторов гидроочистки различных нефтяных фракций, носителем которых является γ -Al₂O₃ на следующих стадиях промышленного производства катализаторов:

- осаждение гидроксида алюминия;
- стабилизация гидроксида алюминия;
- составление каталитической композиции;
- формовка катализаторной массы.

Для внедрения в производство достигнутых решений за последние 8 лет на заводе проведена реконструкция отделения осаждения установки 43-205 «У», приобретен современный экструдер производства фирмы Vonnot, электрическая прокалочная печь фирмы Mobilotherm, существенно переоснащена лаборатория, приобретены современные приборы (универсальный порозиметр ASAP-2010 фирмы “Micromeritics” и спектрометр «СПЕКТРОСКАН-V» НПО «Спектрон-ОПТЭЛ»).

Предложена и отработана новая технология введения гидрирующих металлов в алюмооксидную матрицу - синтез в водном растворе биметаллического комплексного соединения, содержащего в своем составе ионы кобальта и молибдена.

На основании полученных результатов удалось сформировать высокодисперсную активную фазу, устойчивую к спеканию и легко подвергающуюся сульфидированию различными серосодержащими агентами, обеспечивающую высокую концентрацию активных центров, ответственных за гидрогенолиз сернистых соединений на внутренней поверхности носителя.

Разработанная технология использована для производства катализаторов гидроочистки дизельных фракций НК-232, НК-233 и катализаторов гидроочистки бензиновых фракций и НК-100, НК-110.

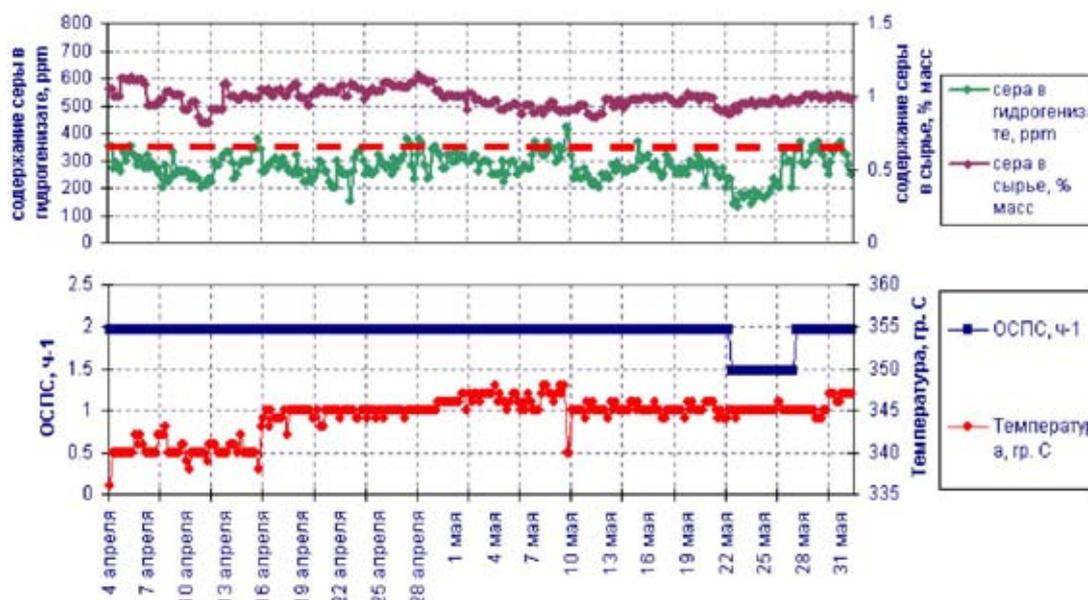


Рис 1.(начало) Данные работы катализатора НКЮ-232 на установке Л-24-7 ОАО «С НПЗ»

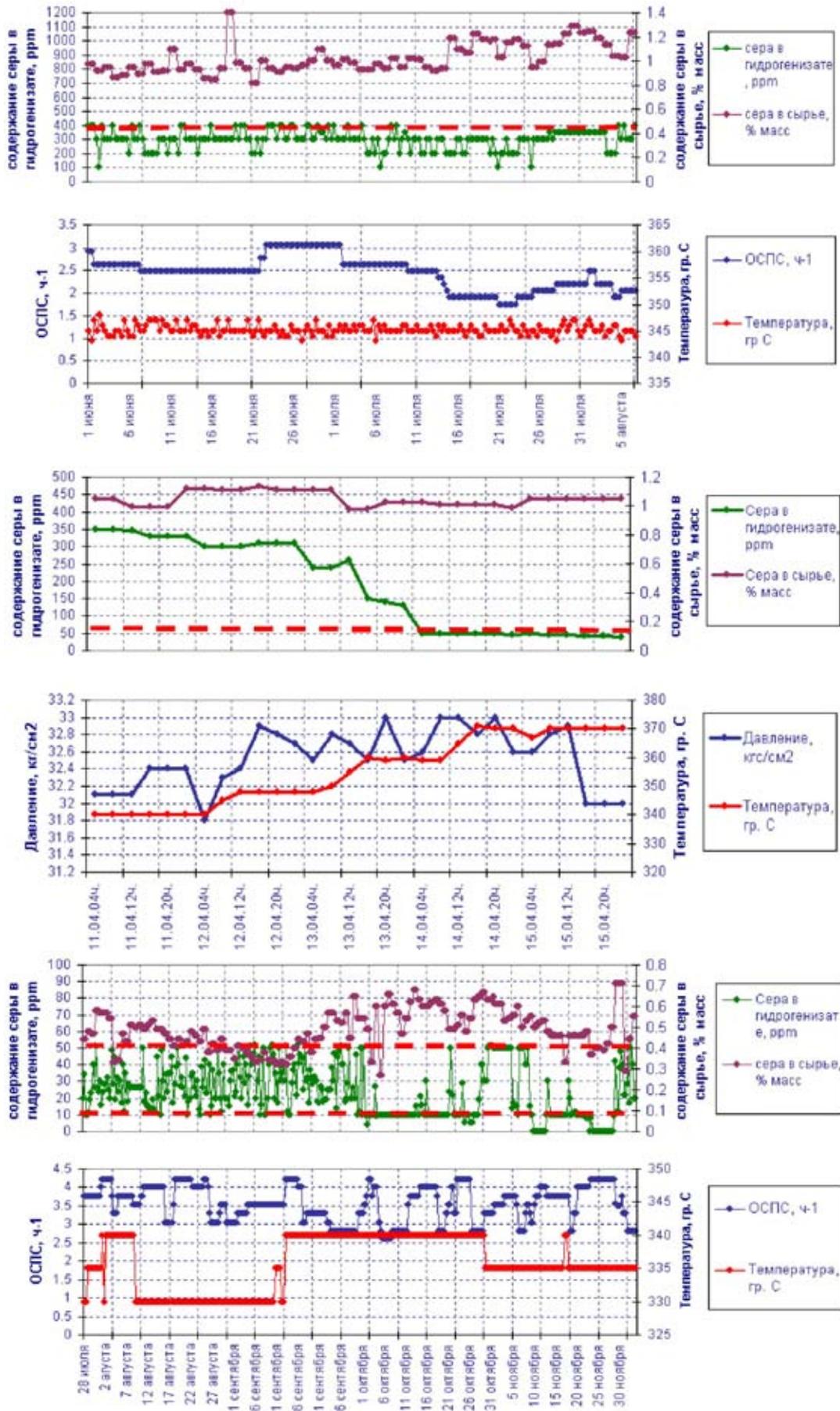


Рис 1. (продолжение) Данные работы катализатора НКЮ-232 на установке Л-24-7 ОАО «С НПЗ»

ОР₂₀-I-6

На рис. 1 представлены данные фиксированного пробега на установках гидроочистки НПЗ Самарской площадки с использованием катализаторов серии НК-232 и НК-233 и использованием катализаторов и контактов защитных слоев НК-500, НК-502, ТК-100 и ТК-200.

Из представленных данных видно, что каталитическая система, состоящая из катализаторов защитных слоев НК-500 – НК-503 - НК-502 и высокоактивного катализатора НК-232 на установке Л-24-7 обеспечивает стабильное получение гидроочищенного дизельного топлива с содержанием серы менее 350 ppm из сырья, содержащего до 20 % мас. газойлей вторичного происхождения, в условиях низкого давления в реакторах (2,9 – 3,1 МПа) и невысокой концентрации водорода в циркулирующем водородосодержащем газе (ЦВСГ) - 78 – 80 % об. Выход стабильного гидрогенизата составлял в среднем 97,1 % масс. при температуре на входе в реактор 340-347°C, что свидетельствует о высокой селективности катализатора.

Получение дизельного топлива с содержанием серы не более 50 ppm на установке Л-24-6 ОАО «Сызранский НПЗ» на каталитической системе, состоящей из контактов защитных слоев ТК-100 – ТК-200 - НКЮ-502 и высокоактивного катализатора НКЮ-233 было достигнуто при температуре в реакторе 340-370 °С, давлении 3,1-3,3 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,7 ч⁻¹ концентрации водорода в ЦВСГ 78-80 % об.

Современные российские технологии и катализаторы для производства высокооктановых компонентов моторных топлив

А.С. БЕЛЫЙ

Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН, Омск, Россия

belyi@ihcp.oscsbras.ru

Важнейшими результатами исследований и разработок катализаторов риформинга, выполненных в ИППУ СО РАН в последние годы, являются: установление оптимального устройства активных центров и их распределения в структуре катализатора для обеспечения высоких каталитических показателей в реакциях ароматизации компонентов бензиновых фракций; разработка приемов регулирования фазового состава и пористой структуры носителя; разработка методов модифицирования кислотных свойств и степени дефектности наночастиц катализатора - как важнейших элементов увеличения их активности, селективности и стабильности. Накопленные к настоящему времени новые знания позволили создать физическую модель строения катализаторов риформинга [1,2].

Уровень качества промышленных катализаторов определяется степенью достижения компромисса между научными представлениями об устройстве катализатора и техническими возможностями их реализации.

Освоение производства новых катализаторов состояло в разработке, создании и пуске в эксплуатацию целого ряда новых технологий [3]. Были получены сначала опытные, а затем промышленные партии носителей, обладающих однороднопористой структурой, в которой более 90% объема приходится на поры с радиусом 2.0-5.0 нм при общем объеме пор 0.65 см³/г. Была обеспечена высокая термостабильность удельной поверхности катализатора на уровне 270-300 м²/г. Это придало катализаторам качественно важную способность прочно удерживать хлор в процессе длительной эксплуатации и стабильность структуры в условиях окислительной регенерации катализаторов.

Совокупность внедренных технологий позволила реализовать производство промышленных катализаторов, полностью отвечающих требованиям научных представлений об их оптимальном устройстве.

Производство новых катализаторов серий ПР и RU осуществляется по лицензиям ИППУ СО РАН в ЗАО «Промышленные катализаторы» ТНК-ВР (г.Рязань) и на «Ангарском Заводе Катализаторов и Органического Синтеза» ОАО НК Роснефть. К настоящему

ОР₂₀-I-7

времени выпущено около 400 тонн новых катализаторов, которые эксплуатируются на установках России и Украины с объемом переработки бензинов около 3.5 млн.тонн/год.

15-ти летний опыт эксплуатации новых катализаторов является демонстрацией высокого уровня достигнутых показателей по сравнению с современным мировым уровнем. Поэтапно достигнуто увеличение октанового числа с 95 до 98-100п. ИМ, увеличение выхода риформата с 82 до 90 %мас., увеличение выхода водорода с 1.8 до 3.2 %мас., которые реализуются при более низких температурах (465°С против 473-478 °С). Достигнутый уровень длительности рабочего цикла составляет 2 года и более (установка ЛГ-35-8/300 КИНЕФ – длительность рабочего цикла 3 года, общий срок эксплуатации более 10 лет).

Было установлено, что в условиях интенсивной рециркуляции C₁-C₄ углеводородов через слой катализатора создаются предпосылки конверсии C₁-C₄ газов в более высокомолекулярные углеводороды, что приводит к увеличению выхода изо-парафиновых и ароматических углеводородов. На основании полученных результатов были разработаны и апробированы на пилотных установках новые версии процессов производства высокооктановых бензинов с включением в переработку C₁-C₄ углеводородных газов.

Процесс ионоформинг – совместная переработка C₃-C₄ углеводородных газов и бензиновых фракций (85-180°С) – позволяет перерабатывать до 15 %мас. C₃-C₄ углеводородов к массе бензиновой фракции. Процесс обеспечивает устойчивую возможность производства высокооктановых бензинов (ИОЧ 96-99 п.) с выходом бензина до 96 %мас. в расчете на жидкое сырье. Прирост выхода бензина составляет до 10 % за счет превращения C₃-C₄ углеводородов в C₇₊ изо-парафиновые и ароматические углеводороды. Длительность межрегенерационного - цикла не менее 15 месяцев, выход водорода – до 3,5 %мас.

Процесс экоформинг для производства автобензинов с содержанием ароматических углеводородов не более 45 %мас. и октановым числом не менее 96 п. путем совместной переработки углеводородных газов и бензиновых фракций.

Комплексная технология переработки углеводородных газов и бензиновых фракций прошла представительные испытания на пилотных установках и обеспечивает возможность производства автобензинов, удовлетворяющих требованиям стандартов EURO-3 и EURO-5.

Литература:

- [1] Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2005. Т.46. №5. С.728.
- [2] Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2008. Т.49. N4. С.587.
- [3] Белый А.С., Кирьянов Д.И. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. N4. С.34.

Development of *Ni-W/(Al₂O₃ + zeolite Beta)* Catalyst for Vacuum Gas Oil Hydrocracking

Alexandra S. IVANOVA, Eugenia V. KORNEEVA, Galina A. BUKHTIYAROVA,

Alexei L. NUZH DIN, Igor P. PROSVIRIN, Vladimir I. ZAIKOVSKII,

Alexander S. NOSKOV

Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

iva@catalysis.ru

The increasing depth of oil refining stimulated a wider introduction of hydrodesulfurization (HDS) and hydrocracking of vacuum gas oil (VGO) processes performed at elevated temperatures and pressures; distribution of the reaction products strongly depends on the nature of catalysts used. In the case of deep VGO hydrocracking, its conversion exceeds 50% [1]; thus, the fraction of crude oil converted into light petrochemicals gives gasoline, kerosene and diesel fuel; non-converted residue is represented by the fraction with $T_{\text{boil}} > 360^{\circ}\text{C}$.

It is known [2] that VGO hydrocracking catalysts should be bifunctional: the cracking activity is due to the acidic sites present in the support, while the hydrogenation–dehydrogenation activity is because of the metals (*molybdenum, tungsten, cobalt, and nickel*) loaded on the support. The supports commonly employed are amorphous oxides such as silica–alumina [3], a crystalline zeolite mixed with a binder such as alumina containing binding agent.

The present work is aimed at studying the effect of support nature and method of loading the active Ni-W component on the properties of VGO hydrocracking catalysts.

The catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation of supports (*AZ-1* and *AZ-2*) containing 70% Al₂O₃ and 30% β-zeolite H form, or by impregnation with a mixed solution of salts (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ and Ni(NO₃)₂×4H₂O (***a***), or by consecutive impregnation of the supports with a solution of (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, then Ni(NO₃)₂×4H₂O (***b***), or with a mixed solution of the indicated salts in the presence of citric acid (***a****). The samples were dried at 110°C for 12 h and calcined at 500°C for 4 h. The catalysts contained ~ 4 wt.% NiO and ~ 18 wt.% WO₃. Oxide precursors of the catalysts were sulfidized and then characterized by a set of physical and catalytic methods. The employed VGO (340-540°C) catalyst with $\rho = 0.92 \text{ g/cm}^3$ contained $S = 2.12$ and $N = 0.081$ (wt.%).

The synthesized supports differ both in pore size distribution and texture characteristics: $S_{\text{sp}} = 220$ and $380 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{\text{pore}} = 0.5$ and $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$; $d_{\text{pore}} = 7$ and 4.5 nm , respectively, for *AZ-1* and *AZ-2*. According to HRTEM data, morphology of the supports is determined by their

OP₂₀-I-8

components: Al₂O₃ has a block/mesoporous morphology and consists of agglomerated and partially intergrowing isometric crystallites of size ~ 7 nm; β-zeolite is represented by ~ 1 μm particles with a distinct crystalline channel structure.

The active component in the form of layered sulfide Ni-W-S slabs resides mainly on the surface of Al₂O₃; on β-zeolite the slabs are observed only if they are contacting with individual Al₂O₃ particles located on the zeolite. Sulfide Ni-W-S particles are 7-8 nm long and 1 to 10-13 monolayers thick. Main distinction between catalysts is the thickness of sulfide Ni-W-S slabs: on the surface of Ni-W/AZ-1 they are multilayered, whereas on Ni-W/AZ-2 they are largely monolayered.

In the studied samples, W and Ni are present as sulfide and oxide, its fraction increasing in a series: Ni-W/AZ-1(a) → Ni-W/AZ-2(a) → Ni-W/AZ-1(b) → Ni-W/AZ-2(a*), whereas the degree of sulfidizing of tungsten equal to 0.71 ÷ 0.76 decreases in the same order.

Conversion of VGO changes from 30 to 70% and depends both on T_r and the catalyst nature. At $T_r = 410^\circ\text{C}$, the yields of gas (1.6 ÷ 7.5 wt.%) and gasoline (5.4 ÷ 22 wt.%) increase in a series: Ni-W/AZ-1 (a) → Ni-W/AZ-1 (b) → Ni-W/AZ-2 (a) → Ni-W/AZ-2 (a*), whereas the yield of diesel fuel is virtually independent of the catalyst nature and comprises ~ 41 wt.%. At the same time, selectivity to diesel fuel at $T_r = 410^\circ\text{C}$ decreases from 63 to 58 wt.% when going from Ni-W/AZ-1 to Ni-W/AZ-2, which means that most active and selective toward VGO hydrocracking are the catalysts synthesized with AZ-1, irrespective of the method of active component loading.

A different behavior of the catalysts is observed during HDS and HDN of VGO. In the presence of catalysts prepared with AZ-1, residual contents of S and N at $T_r = 380^\circ\text{C}$ are 1220-1300 and 411-415 ppm, whereas for the catalysts prepared with AZ-2 support, these values are 638-800 and 297-322 ppm, respectively. An increase in T_r to 410°C decreases residual content of S and N to 150-178 and 24-61 on AZ-1 and to 77-85 and 25 ppm, respectively, on AZ-2. Hence, support with a higher S_{specif} (AZ-2) facilitates a higher dispersion of the active component (*mainly the single-layer sulfide Ni-W-S slabs are present*), which determines their enhanced activity toward HDS and HDN of VGO.

References:

- [1] Ali, M.A. Kimura, T. Suzuki, Y. Al-Saleh, M.A. Hamid, H. *Appl. Catal. A: General* **2002**, 277, 63.
- [2] Serwicka, E.M. *Catal. Today* **2000**, 56, 335.
- [3] Reiche, M.A. Maciejewski, M. Baiker, A. *Catal. Today* **2000**, 56, 347.

Каталитические функции отдельных компонентов Pt(Pd)-цеолитного катализатора в глубокой гидроочистке дизельных топлив

**Светлана А. ЯШНИК^а, Андрей И. СТАДНИЧЕНКО^а, Ольга В. ПАШКЕ^а,
Владимир А. РОГОВ^а, Зинфер Р. ИСМАГИЛОВ^а, Андрей И. БОРОНИН^а,
Этибар Г. ИСМАИЛОВ^б**

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

^бИнститут нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

yashnik@catalysis.ru

Требования европейских стандартов к качеству моторных топлив, в частности по содержанию серы и ароматических соединений (по ЕВРО-5 не более 10 ppm и 10 об.%, соответственно), стимулирует поиск новых катализаторов для процессов глубокого гидрообессеривания и деароматизации топлив. Использование мезопористых алюмосиликатов [1] и цеолитов [2,3], обладающих уникальными текстурными, структурными и кислотными свойствами, способствует улучшению HDS активности благодаря возможности предварительного разрыва С-С связи тиофенового кольца, изомеризации метильных групп, или деалкилирования дибензотиофена и его производных [4]. Кроме того, высокая протонная кислотность носителя оказывает положительный эффект на устойчивость Pt,Pd-катализаторов к дезактивации серосодержащими соединениями [1,5].

В данной работе изучена роль морфологии частиц и электронного состояния Pt(Pd) в Pt(Pd)-цеолитном катализаторе в глубокой гидроочистке дизельных фракций.

Показано, что приготовление носителя путем экструзии пасты, содержащей H-ZSM-5, гидроксид алюминия и золь монтмориллонита, обеспечивает формирование бипористой текстуры катализатора с развитой удельной поверхностью и сильными протонными центрами. Последующее введение Pt и/или Pd в носитель с бипористой структурой позволяет стабилизировать два типа наночастиц Pt(Pd), локализованных 1) в микропорах (каналах) цеолита ZSM-5 и 2) мезопорах носителя [6], что позволяет реализовать концепцию предложенную Song о повышении сероустойчивости [5].

Методом ПЭМВР в катализаторах, приготовленных из гексахлороплатинатов, обнаружены плоские частицы Pt(Pd) округлой формы размером 2-5 нм, локализованные

ОР₂₀-I-9

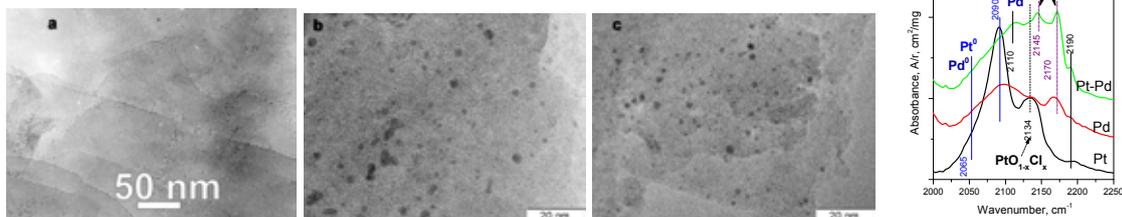
на поверхности Al_2O_3 , монтмориллонита и цеолита. Кроме них в образцах, полученных из аммиачных комплексов Pt, присутствуют окристаллизованные частицы Pt^0 в виде призм, размером 10-20 нм.

С помощью РФЭС и ИКС адсорбированного CO в катализаторах выявлены два электронных состояния: окисленное $\text{Pt}^{\delta+}(\text{Pd}^{2+})$ и металлическое $\text{Pt}^0(\text{Pd}^0)$, причем в Pd-катализаторах преобладало состояние Pd^{2+} в PdO ($\nu_{\text{CO}} = 2139\text{-}2170 \text{ см}^{-1}$), а в Pt-образцах – металлическое ($\nu_{\text{CO}} = 2090 \text{ см}^{-1}$). Показано, что $\text{Pt}^{\delta+}$ входит в состав частиц Pt^0 размером 2-5 нм, поверхность которых окислена ($\nu_{\text{CO}} = 2128 \text{ см}^{-1}$), и частиц PtO_x , допированных ионами Cl^- ($\nu_{\text{CO}} = 2149\text{-}2155 \text{ см}^{-1}$). В соответствии с [7] не исключено присутствие в каналах ZSM-5 частиц Pt^0 размером до 2 нм ($\nu_{\text{CO}} = 2065 \text{ см}^{-1}$), содержащих электрон-дефицитные атомы Pt и взаимодействующих с одной или двумя OH-группами цеолита, что обуславливает низкую протонную кислотность Pt-катализатора по сравнению с носителем. Тенденция к увеличению дисперсности частиц Pt и количества $\text{Pt}^{\delta+}$ наблюдается при добавлении монтмориллонита, использовании гексахлороплатинатов (IV) в качестве предшественников, а также для биметаллических Pt-Pd-катализаторов.

На примере гидрогенолиза тиофена показано, что Pt-катализаторы характеризуются большей скоростью превращения тиофена в тетрагидротиофен, а Pd-катализаторы большей – селективностью к образованию C_4 -углеводородов. В гидрировании бензола Pt-катализаторы более устойчивы, чем Pd-катализаторы, к дезактивации серой (1 мас.%). Большая скорость превращения тиофена и устойчивость к дезактивации сероорганическими молекулами характерна для катализаторов, содержащих в своем составе ZSM-5 и монтмориллонит. Для биметаллического катализатора характерно повышение сероустойчивости и устойчивости частиц Pd к спеканию вследствие образования Pt-Pd сплава.

Сопоставление данных о морфологии, локализации и электронном состоянии частиц Pt(Pd) с активностью Pt(Pd)-катализаторов, позволило предположить, что за активность в гидрогенолизе органических S-содержащих веществ и гидрировании ароматических соединений отвечают наночастицы $\text{Pt}^{\delta+}$ и $\text{Pt}^0(\text{Pd}^0)$, соответственно.

ПЭМ изображения катализаторов Pt (a), Pd (b) и Pt-Pd (c), приготовленных из хлороводородных кислот Pt и Pd. ИК спектры адсорбированного СО на этих катализаторах



Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН, Интеграционный проект №118 (2009-2011)

- [1] Reinhoudt, H.R.; Troost, R.; Langeveld, A.D.; Sie, S.T.; Van Veen, J.A.R.; Moulijn, J.A. *Fuel Processing Technology* **1999**, *61*, 133.
- [2] Kaneko, E.Y.; Pulcinelli, S.H.; Teixeira da Silva, V.; Santilli, C.V. *Appl. Catal.* **2002**, *235*, 71.
- [3] Simon, L.J.; Ommen, J.G.; Jentys, A.; Lercher, J.A. *Catal. Today* **2002**, *73*, 105.
- [4] Bej, S.K.; Maity, S.K.; Turaga, U.T. *Energy & Fuels* **2004**, *18*(5), 1227.
- [5] Song, C. *CHEMTECH* **1999**, *29*(3), 26.
- [6] Ismagilov, Z.R.; Yashnik, S.A.; Startzev, A.N., et.al. *Catal. Today* **2009**, *144*, 235.
- [7] Kubanek, P. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 89.

Новая технология переработки попутных нефтяных газов**Геннадий В. ЕЧЕВСКИЙ***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия**egv@catalysis.ru*

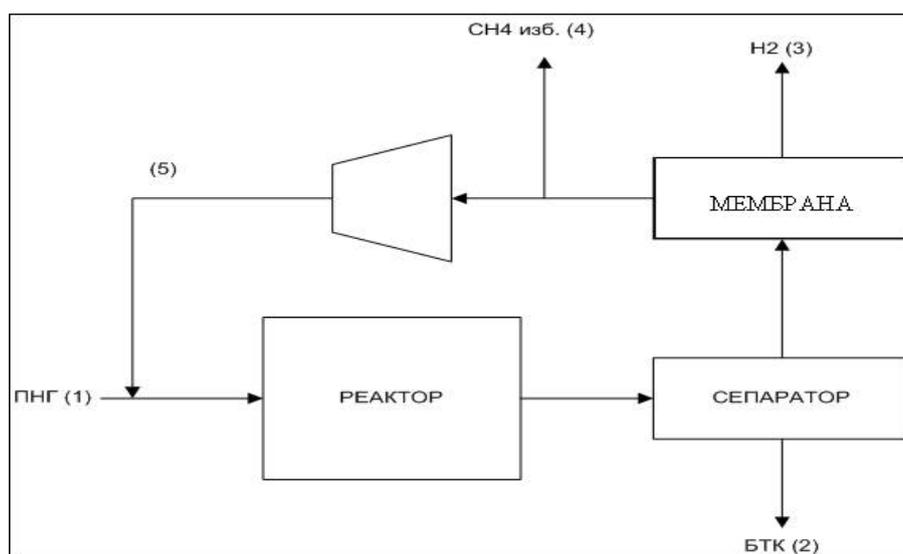
При добыче нефти на промыслах в качестве дополнительной продукции всегда образуется попутный нефтяной газ (ПНГ), который выделяется из потока водно-нефтяной эмульсии в сепараторах в результате снижения давления. Эти потоки нефтяного газа до сих пор рассматриваются отдельными добывающими компаниями как отходы и направляются на сжигание в факелах, что оказывает негативное влияние на экологию в районах добычи нефти. В России по данным за 2008 г. из 60,5 млрд. м³ ПНГ, выделяемого при добыче нефти, около 16 млрд. м³/год было сожжено на факелах. Сжигание ПНГ связано, прежде всего, с тем, что в условиях удаленных и практически лишенных транспортной инфраструктуры российских промыслов практически все известные способы утилизации небольших объемов ПНГ убыточны. В настоящее время перспективным способом утилизации ПНГ в специфических условиях российских добывающих регионов представляется каталитическая конверсия большей части ПНГ в жидкие ароматические продукты на малогабаритных блочных установках непосредственно на промыслах.

В России до сих пор нет промышленных технологий, позволяющих эффективно перерабатывать углеводородные газы, образующиеся при подготовке и стабилизации нефти, газовых конденсатов. Что касается технологий переработки в ценные химические продукты метана, содержание которого в ПНГ достигает 80-90 % об., то за исключением промышленных технологий крупномасштабного производства метанола и процесса Фишера-Тропша, других освоенных промышленных технологий не существует. Оба указанных выше промышленных процесса требуют вначале перевода метана в синтез-газ и реализация их в малотоннажном варианте экономически не выгодна.

В Институте катализа СО РАН разработан катализатор, позволяющий осуществить переработку ПНГ с большим содержанием метана в одну стадию без его разделения на сухой отбензиненный газ, ШФЛУ, углеводороды C₅₊. При этом жидким продуктом процесса является концентрат ароматических углеводородов, содержащий в своем

составе бензол-толуол-ксилольную фракцию (БТК), нафталин, метил- и диметилнафталины. В дальнейшем, ароматический концентрат может использоваться для получения индивидуальных ароматических углеводородов, для получения только бензола при деалкилировании БТК-фракции, для получения компонентов дизельного топлива - декалина, метилдекалина при гидрировании нафталинов.

Принципиальная блок-схема предлагаемой технологии выглядит следующим образом.



Материальный состав потоков обозначенных на блок-схеме переработки ПНГ (в кг).

состав потока\ номер потока	1	2	3	4	5
водород	-	-	6,2	-	-
метан	22,9	-	-	14,0	80,6
этан	10,4	-	-	0,7	5,9
пропан	24,4	-	-	0,9	4,9
сумма С4	18,7	-	-	0,1	0,3
изо-пентан	3,8	-	-	-	-
н-пентан	6,0	-	-	-	-
сумма гексанов	7,5	-	-	-	-
сумма гептанов	4,6	-	-	-	-
сумма октанов	1,6	-	-	-	-
сумма нонанов	0,1	-	-	-	-
сумма ароматических УВ	-	69,8	-	-	-
суммарное количество	100,0	69,8	6,2	15,7	91,7

Таким образом, предлагаемая технология позволяет в одну каталитическую стадию получать из ПНГ с высоким выходом концентрат ароматических углеводородов, а также сухой газ и водород.

Конверсия метанола на оксидных катализаторах**В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ^a, И.Т. ИСМАИЛОВ^a, В.А. МАТЫШАК^b**

^aМосковская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^bИнститут химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
tretjakov@ips.ac.ru

В настоящее время большое внимание уделяется процессам получения водородсодержащих газовых смесей из метанола для топливных элементов, работающих на водороде. Одним из способов получения смесей, богатых водородом, является реакция каталитического разложения метанола.

Для Cu-Zn-Al системы по данным спектрокинетических измерений основными интермедиатами при превращении метанола являются мостиковая и линейная метокси-группы, образующиеся за счет разрыва связи C-O в метаноле при его взаимодействии с поверхностными OH-группами. На поверхности оксида алюминия мостиковая метокси-группа превращается в диметиловый эфир (ДМЭ); линейная - через формиатный и альдегидный комплексы в CO и CO₂. В присутствии меди на Al₂O₃ становится возможным образование водорода за счет рекомбинации на кластерах меди, образующихся при взаимных превращениях поверхностных комплексов, атомов водорода.

Поверхность катализатора СМ-1(Cu-Zn-Al) представляет собой поверхность оксида меди, модифицированную оксидами алюминия и цинка. На такой поверхности при взаимодействии метанола с координационно ненасыщенными атомами метокси-группы образуются за счет разрыва связи O-H в метаноле. Превращение метокси-групп этого типа характеризуется высокой реакционной способностью и изменением маршрута реакции: в продуктах реакции отсутствует ДМЭ и присутствует метилформиат (МФ). В этом случае метокси-группы быстро превращаются в формиат и карбонат. Превращение формиата и карбоната приводит к образованию водорода (через рекомбинацию атомов водорода на медных кластерах) и CO₂. Взаимодействие метоксигруппы и формиата приводит к образованию МФ, который разлагается далее с образованием CO и H₂.

Для Cu-Ce-Zr-O системы в условиях превращения метанола на поверхности CeO₂, 5%Cu/CeO₂ существуют мостиковая и линейная метокси-группы, формиатные и

карбонатные комплексы. В составе продуктов реакции зафиксированы CO, CO₂, H₂, CH₄ и МФ. В аналогичных условиях на ZrO₂, Cu/ZrO₂ обнаружены мостиковая, два типа линейных метокси-групп и формиатный комплекс. В продуктах, кроме указанных выше, зафиксирован ДМЭ. Объяснение различия в составе продуктов заключается в особенностях механизма образования метоксигрупп. На 5%Cu/CeO₂ эти комплексы образуются при взаимодействии с основными гидроксильными группами с разрывом связи O-H в молекуле спирта; на 5%Cu/ZrO₂ - с участием и основных (с разрывом связи O-H) и кислых (с разрывом связи C-O в спирте) гидроксильных групп. В результате, линейные метоксигруппы первого типа за счет реакции конденсации с формиатным комплексом превращаются в МФ и, далее, в CO и H₂. Метоксигруппы второго типа являются промежуточными в образовании ДМЭ. Проведенное рассмотрение показывает, что основной реакцией образования водорода является рекомбинация атомов водорода на медных кластерах, а также разложение метилформиата. Источником образования CO₂ в газовой фазе являются формиатный и карбонатный комплексы, источником CO - разложение метилформиата.

При получении водородсодержащих газовых смесей из метанола образование МФ является нежелательной реакцией, поскольку в результате разложения МФ кроме H₂ образуется CO - яд для электродов топливного элемента. В этом случае полезным является добавление в реакционный поток паров воды и кислорода. Тогда, при неизменном выходе водорода, значительно снижается скорость образования CO и не образуется метилформиат. Это связано с тем, что добавление кислорода и паров воды приводит к окислению поверхности, а на окисленной поверхности над реакцией конденсации метоксигруппы и формиата преобладает реакция окислительного превращения метоксигруппы через формиат и карбонат в CO₂ и H₂.

Каталитические системы на основе сплавов Zr с Mo и V с Fe для окисления низкомолекулярных спиртов

А.Дж. ЭФЕНДИ, И.Г. МЕЛИКОВА, С.А. ГАРАЕВА, А.М. АЛИЕВА,
Т.Н. ШАХТАХТИНСКИЙ

Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
itpcht@itpcht.ab.az

Процессы парциального окисления углеводородов и органических соединений занимают ведущее место в современной химической и нефтехимической промышленности. Окислением спиртов в альдегиды, кетоны и др. соединения, получают важнейшие продукты органического синтеза, производство которых неуклонно растет. Возрастающий интерес к получению спиртов путем переработки отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности, позволит создать базу для дальнейшего стимулирования процессов, основанных на дешевом и доступном спиртовом сырье. Парциальное гетерогенно-каталитическое окисление разнообразных классов соединений и типов применяемых катализаторов невелико. Окисление спиртов в альдегиды и кетоны (формальдегид, ацетальдегид, ацетон и др.), в основном, проводилось на металлическом Ag, Cu, металлоцеолитных Cu, Pt на цеолитах и оксидных Fe, Mo катализаторах.

Окисление спиртов в альдегиды, кетоны хотя и является широко изученной областью гетерогенного катализа, однако проведение новых исследований в этой области является достаточно актуальной. Проводятся исследования как по совершенствованию известных, так и по разработке новых катализаторов. Известные катализаторы и процессы имеют ряд недостатков, таких как проведение процесса при высоких температурах, низкие выходы и селективность препятствуют внедрению этих процессов в промышленность. Решение проблемы подбора оптимального катализатора варьированием химического состава и строения, требует создания научной теории подбора катализатора и детального изучения механизма каталитических реакций. В связи с этим, разработка новых катализаторов окисления и окислительного дегидрирования на основе сплавов переходных металлов представляет как теоретический, так и практический интерес. В свете сказанного, синтез новых активных катализаторов на основе сплавов переходных металлов Zr с Mo, V, Fe, Co и выявление их активности в процессах окислительного дегидрирования алифатических спиртов представляется весьма актуальным.

Исходные сплавы Zr-Mo, Zr-V, Zr-Fe, V-Fe, Zr-Mo-Fe получали сплавлением предварительно спрессованных навесок металлов в дуговой печи в атмосфере He, при этом использовались металлы высокой чистоты с содержанием примеси 10^{-2} %. С целью получения однородных сплавов слитки переплавляли по 5-6 раз, после чего проводился

рентгено-фазовый анализ на установке ДРОН-3 на кобальтовом излучении. Также снимали рентгено-электронные спектры (РФЭС) поверхности на спектрометре V1EE-15 ADES-400 в МГУ и ИОНХ РАН. Анализ Zr-Mo- образцов показал, что в образцах Mo присутствует в нескольких валентных состояниях- в виде оксидов, в промежуточной степени окисления и в металлическом состоянии. Количественный анализ полученных спектров показал, что энергия связи Mo 3d $\frac{1}{2}$ составляет 228,1+ 0,1 эВ, в нульвалентном состоянии. Получено несколько образцов Zr с Mo в соотношении Zr-Mo=1:0,2, 1:1 и 1:2. Было выявлено, что валентное состояние интерметаллидов зависит от условий обработки. Окислительная обработка воздухом при температуре 673 К вызвала существенное изменение в валентном состоянии. Молибден полностью переходит в шестивалентное состояние, которому соответствовала энергия связи, равная 234,1+0,1 эВ. При этом соотношение Mo:Zr в поверхностном слое увеличивалось в 1,6 раз. Наибольшие изменения в зависимости от условий обработки претерпевают форма и положение сигнала Mo. В исследуемых образцах удалось идентифицировать три степени окисления молибдена с разными энергиями связи: Mo⁺⁶(234,2 эВ), Mo⁺⁴(230,3 эВ) и Mo (228,0 эВ), который присутствует во всех образцах и не исчезает даже после длительного перегрева. Для образца окисленного при 873 К на воздухе в течение 6-8 часов нагревание в вакууме до 623 К в течение 2 часов приводит к появлению пика с энергией связи 218,3 эВ, близкое к значению металлического Mo, что позволяет сделать предположения о наличии взаимодействия Mo⁰ с поверхностными оксидами..

Для циркония энергия связи Zr 3d $\frac{1}{2}$ в фотоэлектронных спектрах составляет 182,4 + 0,1 эВ, что однозначно соответствует четырехвалентному состоянию циркония. Также наблюдается небольшой поверхностный сдвиг в энергии связи электронов Zr- 3d уровня. Все образцы в качестве основного элемента содержат на поверхности кислород. Атомная доля кислорода была выше 50%, даже после продолжительного нагрева образцов при 623 К в вакууме (10⁻⁸ мм.рт.ст.). Пик кислорода O 1s имеет максимум в области энергии связи 530-531 эВ, а положение и форма зависят от соотношения различных оксидов на поверхности образца. Если РФ-спектр получен без предварительной обработки катализатора, пик кислорода приходится на значение энергии связи 533-534 эВ, что соответствует гидроксидным группам и хемосорбированному кислороду. Соединениям ZrO₂ соответствует пик кислорода с энергией 530,1–530,4 эВ, оксидам молибдена 531,6-532,1 эВ. Также были получены сплавы ZrV_{0,12}, ZrV, ZrV₂, ZrFe_{0,5}, ZrFe, VFe, VFe₂. Полученные каталитические системы до реакции окисления спиртов подвергались окислительно-восстановительной обработке при 873-973 К 6-8 часов, после чего использовались в реакции. Многие из этих образцов показали высокую активность в реакции окислительного дегидрирования алифатических низкомолекулярных спиртов C₁–C₅.

Каталитическое взаимодействие фенола с метилформиатом в присутствии рутений-титанового контакта

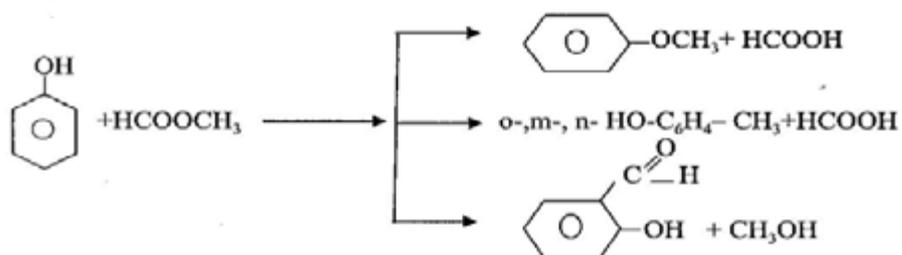
А.А. АГАЕВ, А.А. БАЙРАМОВ, П.Т. ШАХТАХТИНСКАЯ

Сумгаитский государственный университет, Сумгайыт, Азербайджан

sdu@sdu.az

В докладе приводятся результаты каталитического взаимодействия фенола с метилформиатом в присутствии рутений-титанового контакта. Метилформиат получен из метанола в одну стадию в присутствии воды и кобальтферритового катализатора при температуре 350-370 С. Рутений-титановый контакт был получен по специальной методике, нашедшей практическое применение в электрохимической промышленности. Он состоит из оксидов рутения и титана при массовом отношении 0,43:1. Изучено (1) морфологическое строение контакта и установлено, что на разных участках образца присутствуют два типа поверхностей, составленные из гладких участков и глобул. На гладких участках в разных местах атомы упаковываются различным образом. Присутствует строго упорядоченное расположение атомов с наложением разных решеток. На фоне плоских атомных решеток наблюдаются отдельные объемные нанокластеры с поперечными размерами ~3нм. Глобулы имеют несколько размерных уровней. На нижнем уровне они представлены в виде плотно прилегающих один к другому объемных кластеров с поперечными размерами 1- 3нм.

В условиях взаимодействия фенола с метилформиатом образуются катализаты различного состава. В продуктах реакции обнаружены анизол, изомерные крезолы, салициловый альдегид, метанол, муравьиная кислота и оксид углерода (II). Это дает основание предполагать протекание следующих реакций в условиях процесса:



Салициловый альдегид образуется в малом количестве, с повышением температуры его образование прекращается. Видимо, низкие температуры обеспечивают, термодинамические условия осуществления формилирования, а с ростом температуры термодинамические ограничения усиливаются.

В сильно разбавленном процессе главным направлением является образование анизола. Разрыв связи алкил - (СН₃)-О в сложном эфире встречается только в случае, когда при атоме углерода алкильного или арилалкильного радикала имеются группы, способные стабилизировать промежуточно возникающий ион карбония (2). Наблюдаемое явление можно объяснить гидролизом метилформиата примесями воды и взаимодействием фенола с образующимся метанолом. Хотя повышение подвижности метильной группы при адсорбции метилформиата на мезопористых центрах контакта и увеличение его метилирующей способности при взаимодействии с фенолом из объема также вероятно. В работе изучено влияние условий реакций на каталитические и эксплуатационные свойства контакта.

Литература:

[1] Кудрявый В.Г., Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Бузник В.М.//Перспективные материалы 2006, №4

[2] Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных

Микроволновой синтез Ni-Co/Al₂O₃ катализаторов деалкилирования алкилароматических углеводородов с водяным паром

Ю.Н. ЛИТВИШКОВ, П.А. МУРАДОВА, С.А. ДЖАФАРОВА,

Ю.Р. НАГДАЛИЕВА, А.И. АСКЕРОВА

Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

chem@science.az

Микроволновой синтез является относительно новым методом получения твердофазных материалов с контролируемой микроструктурой и открывает широкие возможности для приготовления сорбентов, катализаторов и других функциональных материалов различного целевого назначения [1].

В данном исследовании предпринята возможность микроволнового синтеза образцов Ni-Co/ γ -Al₂O₃ – катализаторов деалкилирования алкилароматических углеводородов (C₇-C₈) с водяным паром, ранееготавливаемых методом конвекционной термической обработки. Термическая обработка образцов в сверхвысокочастотном электромагнитном поле осуществлялась в микроволновой печи марки EM-G5593V с объемом резонатора 23л, при рабочей частоте 2450 МГц с максимальной входной мощностью генератора излучения 1200 Вт. Количество испытываемых образцов находилось в пределах 30 – 50 г. Температура в зоне нагрева контролировалась с помощью дистанционного бесконтактного инфракрасного термометра марки VA6520. Условия проведения экспериментов приведены в работе [2].

Установлено (рис. 1), что из-за низкого уровня диэлектрических потерь, при воздействии СВЧ-излучения на γ -Al₂O₃ – матрицу носителя, заметного роста температуры не наблюдается. В случае же образцов γ -Al₂O₃, пропитанных растворами нитратов никеля и кобальта, в количестве 20%, в пересчете на потенциальное содержание оксидов даже при невысоких значениях мощности магнетрона, наблюдается интенсивное поглощение излучения. При этом изменение температуры образцов имеет экстремальный характер и, за счет установившегося теплового баланса, стабилизируется в области значений 373 -383К (до полного испарения воды).

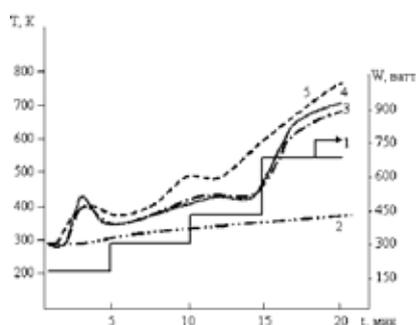


Рис.1 Динамика варьирования мощности магнетрона (1) и изменения температуры: носителя - γ -Al₂O₃ (2); образца γ -Al₂O₃, пропитанного раствором нитрата никеля (3); образца γ -Al₂O₃, пропитанного раствором нитрата кобальта (4); образца γ -Al₂O₃, пропитанного смесью растворов нитратов никеля и кобальта (5).

Поглощение энергии СВЧ-излучения и трансформация ее в теплоту в случае образцов γ -Al₂O₃, пропитанных смесью нитратов никеля и кобальта, происходит более интенсивно, нежели образцов, обработанных их индивидуальными солями. При этом имеет место спонтанное повышение температуры образцов от ~ 400 до 723К, что, вероятно, связано с процессом формирования в ходе термической обработки фазы кобальтита никеля (NiCo₂O₄), характеризующейся более высокими диэлектрическими потерями [3].

Показано, что в спектрах термопрограммированного восстановления образцов катализаторов с составом активной массы NiXCo_{1-X}, близкой к стехиометрической шпинели (при X = 33), прошедших термообработку в поле СВЧ практически отсутствуют высокотемпературные максимумы восстановления алюминатов никеля и кобальта в области 873 – 1083К, при росте интенсивности низкотемпературных пиков поглощения водорода оксидными формами Ni и Co в фазе кобальтита никеля, являющегося предшественником образующегося путем последующего восстановления реакционной средой каталитически активного в реакции деалкилирования алкилароматических углеводородов никель-кобальтового сплава.

Обнаруженный эффект, вероятно, обусловлен преимущественным твердофазным взаимодействием оксидов никеля и кобальта с образованием фазы кобальтита никеля за счет избирательного поглощения энергии СВЧ-излучения, конкурирующим с их взаимодействием с матрицей носителя.

Результаты исследования активности образцов, сформированных в сопоставляемых условиях термообработки, дают основание полагать, что процесс приготовления Ni-Co/ γ -Al₂O₃-катализаторов деалкилирования ароматических углеводородов с водяным паром подобранного компонентного состава с использованием термической обработки в СВЧ-поле вполне приемлем для практической реализации, а с точки зрения экономии времени их синтеза выгодно отличается от традиционных процессов термической обработки.

Литература:

- [1] Roussy, G., Pearce, J. A., *Foundations and industrial applications of microwave and radio frequency fields*, Roussy, G., Pearce, J. A. eds., Wiley, Chichester, 1995, Chapter 12.
- [2] Литвишков Ю.Н., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю., Шакунова Н.В., Мурадова П.А., Фараджев Г.М. Влияние СВЧ нагрева на формирование текстурных характеристик оксида алюминия. «Кимья проблемляри» № 2, 2008, с. 241-243.
- [3] Douglas J., Devis L.E. IEE Transactions on Microwave. Theory and Techniques 50 (3), 721, 2002

Transformations of n.hexane on an Aluminum—Gadolinium—Copper Catalyst

A.A. AFONIN, T.V. ANISKOVA, R.I. KUZMINA

Saratov State University, Saratov, Russia

aniskovatv@mail.ru

At present, reforming and isomerization of n.paraffins based on the use of bifunctional catalysts are the basic and most quickly developing processes for target obtaining of high-octane gasoline components.

Zeolites are promising catalysts for hydrocarbon isomerization. The interest to them is explained by a number of their specific properties. Their regular structure and ability to ion exchange make zeolites and zeolite-containing catalysts unique objects for studying heterogeneous catalysis.

With the purpose of getting environmentally-pure motor fuels, catalytic reforming of n.hexane was carried out in a flowing-type laboratory unit within a temperature range of 350–500°C and a volume rate of raw feed 0.35 h⁻¹, under atmospheric pressure. A series of experiments of n.hexane reforming on the Cu-Gd-ZVK-III-895(TM) catalyst was conducted. The catalyst was activated in an air flow under atmospheric pressure within two hours. The experiment was carried out with no feed of any hydrogen-containing gas.

obtained show that the process of n.hexane reforming on the Cu-Gd-ZVK-III-895 catalyst in these conditions proceeds with a conversion degree of the source product 69.3–72.4 %, depending on temperature.

The examined high-silicon zeolite-containing catalyst with Cu and Gd additives has been established to be the most active in isomerization reactions at a temperature 350°C, that has been proved by a rather high yield of isoproducts (30 %), while the maximum yield of n.hexane isomers is 15.8 % at 350°C, the isomerization selectivity reaching 22.8 %.

At increasing the temperature of zeolite catalytic reforming up to 450°C the total yield of aromatic hydrocarbons grows to 22.4 %, the quantitative contribution of cracking into the composition of the reaction product mixture increases, while the total content of isostructured components decreases. The yield of hexane isomers reduces, and that of butane and pentane isomers, which are also formed while cracking, grows.

It is seen from the Table that at 500°C the yield of cracking products grows so high that the quantity of aromatic hydrocarbons reduces practically twice. A fall of the isohexane and butane—pentane fraction yield is also observed, but it is not too significant in comparison with the fall of the yield of aromatic compounds.

Table. Results of n.hexane transformation on the Cu-Gd-ZVK-III-895 catalyst

Hydrocarbon group	Selectivity, %			
	350°C	400°C	450°C	500°C
Σ C ₁ -C ₃	7,4	24,9	39,1	66,9
Σ i-C ₄ -C ₅	19	14,7	11,2	7,1
Σ i-C ₆	22,8	9,1	6,2	0,8
Σ n-C ₄ -C ₅	33,2	29,3	21,1	13
Σ AHC	17,6	22	22,4	12,2

The selectivity of the catalyst to cracking at 350°C is 7.5 wt %, which is comparable with the yield of C₁-C₃ products in the industrial conditions of catalytic reforming of the 85–180 fraction (6 wt %).

Thus, it has been established that on the catalytic system under study one can obtain high-octane components of automobile fuels in conditions distinct from the industrial reforming process in a hydrogen-free medium. The catalyst shows its highest activity and selectivity in isomerization and aromatization reactions in a temperature range 350–400°C. Modification of the commercial zeolite ZVK-III-895 catalyst with metals (Gd and Cu) results in an increase of the yield of n.hexane isoproducts and such high-octane gasoline components as isobutane (10.7 wt %) and isopentane (2.9 wt %).

Usage of Bimetallic Complexes for Preparation and Regeneration of the Supported Catalysts for Deep Hydrotreatment

O.V. KLIMOV, K.A. LEONOVA, A.V. PASHIGREVA, S.V. BUDUKVA,

V.U. PEREIMA, A.S. NOSKOV

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

klm@catalysis.ru

Production of the petroleum distillates with ultra low sulfur content in accordance with the stringent world standards is the urgent problem of the Russian oil-refining industry nowadays. Thereby, a development of the new generation of hydrotreating catalysts allowing switching on the production of environment friendly products without drastic reconstruction of the oil-refining plants equipment is extremely important. The service cycle of the modern catalysts doesn't exceed 2 years in the case of the production of oil products in accordance with modern standards. Application of the well-known methods for the catalysts regeneration allows to restore their activity no more than 90%, therefore the development of the methods for the complete renewal of a new generation of the catalysts is comparable on an urgency with development of the new catalysts.

The key feature characterized a new generation of catalysts is that all metals in catalysts are only the form of an active component of hydrotreating reactions. Nowadays it is well established that an active component of hydrotreating catalysts is so called Co(Ni)-Mo(W)-S phase consisted of MoS₂(WS₂) particles with length of 2-5 nm and Co and Ni atoms localized on edge plane [1,2]. The optimal atomic ratio Co(Ni)/Mo(W) in the active component lies in the range of 0,3-0,6, thus distances from Co(Ni) to the nearest Mo(W) atom do not exceed 0,3 nm. The structure of an active component is formed during the sulfidation of oxide precursors at 320-400°C. To synthesize the Co(Ni)-Mo(W)-S phase selectively it is necessary to prepare the catalyst containing the oxide precursor presented in the form of bimetallic complex meeting the following requirements:

- to contain metals in the same atomic ratio as in the catalyst active component;
- to have close arrangement between Co(Ni) and Mo(W);
- to have structure enabling the formation of Co(Ni)-Mo(W)-S phase;
- to contain the ligands stabilizing bimetallic oxide precursor in the solution and on the support surface.

For the complete restoration of the deactivated catalysts activity it is necessary to transform the all surface oxygen containing Co(Ni)/Mo(W) species formed during oxidizing regeneration to the bimetallic complexes which can be selectively sulfided.

The synthesis methods of bimetallic Co(Ni)/Mo(W) complexes meeting above listed requirements in the solution and on the support surface were elaborated in Institute of Catalysis [3-6]. Moreover, the preparation methods of the carriers with defined textural characteristics allowing using them for the hydrotreating catalyst preparation of different petroleum distillates were developed.

High active hydrotreating catalysts for gasoline fractions can be prepared by deposition of bimetallic Co-Mo compounds with the small molecule size on the carrier with pore diameter no more than 70 Å. For the preparation of catalyst for diesel fractions and vacuum gasoil bimetallic Co-Mo complexes with a big molecule size and the support with pore diameter which is not less than 100 Å are used. Ni-W compounds can be used as a perspective precursor for hydrotreating catalysts of heavy feed. The complete restoration of deactivated catalysts activity is attained by oxidizing removal of carbonaceous deposits followed by treatment with aqueous solution of chelating organic agents that allows to transform various surface Co(Ni)/Mo(W) compounds to the form of the complexes that then can be selectively sulfided with the formation of Co(Ni)-Mo(W)-S phase.

In all cases, catalysts either prepared with using initial bimetallic complexes or regenerated through the stage of these complexes formation are superior in activity the known industrial catalysts or catalysts prepared or regenerated by traditional methods [3-6].

References:

- [1] Topsøe H.// Appl. Catal. A: General. 2007. V. 322. P. 3–8.
- [2] Eijsbouts S., Van den Oetelaar L.C.A., Van Ruijtenbroek R.R.// J.Catal. 2005. V. 229. N.2. P. 352-364.
- [3] Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., et al. // Catal. Today. 2010. V.150. P.196–206.
- [4] Klimov O.V., Pashigreva A.V., Fedotov M.A., et al.// J. Mol. Catal. A: Chemical. 2010. V.322. N. 1-2, P. 80-89.
- [5] Budukva S.V., Klimov O.V., Pashigreva A.V., et al.// Book of abstracts 11th International Symposium on Catalyst Deactivation. The Netherlands, Delft, October 25-28, 2009: Delft Technologisch Instituut vzw, 2009. P.34.
- [6] Pereima V.U., Klimov O.V., Fedotov M.A., et al.// Proc.Vserossiyskoy konferencii “Khimiya pod znakom “Sigma””. Omsk. May 16-24. 2010. P.185-186

New Highly Effective Catalysts for Deep Diesel Hydrotreating

A.A. PIMERZIN, N.N. TOMINA, P.A. NIKULSHIN, V.V. KONONALOV,

A.V. MOZHAEV, A.I.A. PIMERZIN

Samara State Technical University, Samara, Russia

pimerzin@sstu.smr.ru

Diesel hydrotreating is one of the major processes in the modern oil refining industry. Last years because of toughening of ecological requirements to oil products and also deterioration of diesel fractions subjected to hydrotreating the need for new effective catalysts of hydrotreating constantly increases.

Regular researches of technology and catalysts of hydrotreating process at the Chemical Technology of Oil and Gas Refining Chair of the Samara State Technical University allowed us to offer a series of the original highly active catalysts for diesel fuel production with the amount of the sulfur no more than 50 and 10 ppm.

By development of an approach to the catalysts synthesis we ascertained that the technology of its production could be easily realized in conditions of Russian Catalysts Factories. In the work various approaches to synthesis of highly effective catalytic systems were used, among them (i) optimization of composition and structure of the precursors of catalyst active phase – polyoxometallates, organic chelating agents etc, (ii) modifying of alumina carriers by different type of additives, (i–ii) optimization of thermal stages of catalysts synthesis, (iv) investigation of methods and conditions of sulfidation of supported precursors, (v) investigation of genesis of active phase of the catalysts.

Catalytic properties were determined in bench scale flow reactor in diesel hydrotreating process. We used SRGO and mixed of SRGO with LGO of catalytic cracking as feedstocks of the process. Investigations of physical-chemical properties of the catalysts in comparison with their catalytic behavior showed that high activity of the catalysts was explained by nanostructured CoMoS phase II formation. We also found some regulations in active phase formation.

The work was supported by Russian Federal target program «The scientific and pedagogical staff of innovative Russia».

Working out of Catalyst Systems for Hydrodesulphurization of Oil Fractions in Uzbekistan

Mirakhmad P. YUNUSOV, Shakhnoz B. DJALALOVA, Nurkhon F. ISAEVA,

Tatyana B. MOLODOJENYUK, Zafar A. TESHABAEV

Uzbek Research Chemical-Pharmaceutical Institute, Tashkent, Uzbekistan

myunusov_uz@rambler.ru

Oil of Uzbekistan is characterized by high content of sour compounds and tarry-pyrobitumen substances. In this connection the role of oil stock hydrofining on multilayer catalyst systems increases. At processing of the heavy fractions inclined to formation of sticky sedimentations on catalysts of hydrofining, duration of a cycle can be limited by pressure difference in hydrofining reactors in spite of the fact that activity of the catalyst still remains at high enough level.

Perfection of the given process is necessary to perform taking into account reactionary ability of sour compounds and the molecules sizes of metallic substances.

At synthesis of catalysts for heavy oil stock processing paramount value is given to a structure of carriers as catalyst of demetallization, and the hydrofining catalyst. As primary criterion of sampling at optimization of the developed samples, besides the standard physic- and chemical characteristics, a size of adsorption of tars (for hydrofining catalysts) and pyrobitumen (for catalysts of demetallization and prehydrofining) is used, isolated from tar oil selected on FOR.

By combination of natural aluminum silicate with different porous and finely porous pseudoboehmite, with the subsequent modifying of forming weight by water-soluble waste of high-molecular substances, mechanically strong granules are received for the top layers of catalyst systems. The catalyst of protective layer AKA-15/5,0 (5 weights. % MoO₃) with the prevailing radius of pores of 50 nanometers, effectively accumulates residual elements (Ni and Fe) and hydrogenates gas carbonic unlimited compounds. Now this catalyst is successfully used in a reactor of installation G-24 of oil manufacture FOR, thus a quality of base oils corresponds to the established norms and there is absent the tendency to pressure difference growth in a reactor.

Porous structure of samples, with the developed system of pores of 50-80 nanometers and a transport pores, for the low-percentage catalyst of prehydrofining (total content of NiO and

OP₁₀-I-8

MoO₃-6 %) is designed by mixing coarsely dispersed aluminum oxide and preliminary generated mesopores, and fine-dispersed pseudoboehmite.

In this case the maximum adsorption of pyrobitumen and the pitches concentrated not only on a surface, but penetrating deeply enough in granule volume is noted. During pilot tests its high activity in destruction and the subsequent hydrogenation of fragments of tarry-pyrobitumen substances, and also removal of “easy sulfur”, first of all sulfides and disulfides is revealed.

In the process of working out of the carrier for this catalyst we aspired to create biporous structure (10-20 nanometers and 100-150 nanometers) under other scheme, namely by adhesion among themselves of hydrolytic steady units of aluminum oxide, with the use as binding easy soluble micro porous gel received at peptization of aluminum hydroxide by a mixture of nitric and boric acids.

By results of comparative tests (at volume speed 1,0-hour⁻¹, hydrogen: raw material = 250 nm³/m³, pressure 3 MPa and temperature 350°C) on asphalt-free oil of the naphtha residue selected on FOR, catalyst AKNM-5/16,0 on hydrodesulphurization activity is close to industrial catalysts GO-70 and Al-Co-Mo prepared on the carrier developed by us.

Higher concentration of ammonia testifies raised hydro denitrifying activity in hydrogenator. At insignificant increase in pressure of hydrogen to 3, 2 MPa, hydrodesulphurization activity exceeds fixed on traditional catalysts without nickel promotion, especially in hydrogenolysis of thiofen sulfur.

By results of pilot tests a removal of the largest molecules of pyrobitumen, containing metals, at stage of prehydrofining raises efficiency of industrial Al-Co-Mo catalyst GO-70 by 20-30 % or analogue offered by us - combined alumocobaltmolybdenum catalyst AKNM-5/16,0.

Катализаторы и процессы для получения экологически чистых автомобильных бензинов

М.Д. СМОЛИКОВ, Д.И. КИРЬЯНОВ, А.С. БЕЛЫЙ

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

smolikov@ihcp1.oscsbras.ru

Широкое распространение двигателей внутреннего сгорания с высокой удельной мощностью требует высококачественного, высокооктанового бензина. Современный уровень требований к качеству таких бензинов определяется не только необходимостью достижения их основных эксплуатационных характеристик (октановое число, нагарообразующие свойства и др.), но и экологической безопасностью работы автомобилей. Современные экологические требования к автомобильным бензинам жестко ограничивают содержание ароматических углеводородов, в частности бензола в товарном бензине. Поэтому нефтепереработчики планируют и начинают модернизацию структуры своих заводов для оптимизации бензинового фонда.

Техническое решение получения высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов состоит в перегруппировке их углеводородного состава путем вовлечения в бензины высокооктановых компонентов - продуктов изомеризации C₅-C₆ алканов и удаления низкооктановых компонентов - парафинов нормального строения состава C₅-C₇.

В Институте проблем переработки углеводородов СО РАН разработан оригинальный метод синтеза катализатора изомеризации на основе сульфатированного диоксида циркония (Pt/SZA), позволяющий обеспечивать высокую активность и стабильность катализатора в процессе изомеризации и приближаться к показателям работы наиболее эффективных катализаторов низкотемпературной изомеризации на основе хлорированного оксида алюминия [1]. Промышленное применение данного катализатора не потребует строительства новых дорогостоящих установок, а будет возможно осуществить за счет модернизации законсервированных в настоящее время на многих НПЗ морально устаревших мощностей гидроочистки и риформинга.

Эффективным способом повышения детонационной стойкости бензиновых фракций с одновременным улучшением экологических показателей является комбинация

ОР₁₀-I-9

процессов изомеризации и каталитического риформинга с селективным гидрокрекингом нормальных парафиновых углеводородов, содержащихся в бензиновых фракциях, используемых для приготовления товарных бензинов. Для селективного гидрокрекинга нормальных парафиновых углеводородов в смесях с изопарафиновыми, циклическими и ароматическими углеводородами разработаны бифункциональные катализаторы Me/цеолит, основой которых служат цеолиты эрионит и феррьерит, обладающие молекулярно-ситовым эффектом по отношению к алканам n-C₅-C₇ [2]. Селективный гидрокрекинг парафиновой части изомеризата, полученного «за проход» на катализаторах Pt/SZA, позволяет увеличить октановое число продукта на 3÷7 пунктов. Комбинация селективного гидрокрекинга с целью превращения n-парафиновых углеводородов, оставшихся после гидроизомеризации бензолсодержащей фракции nk÷85°С риформинг-бензина, в совокупности обеспечивает прирост октанового числа на 10÷12 пунктов.

Интегрирование процессов получения высокооктановых компонентов бензинов на НПЗ в общую технологическую цепочку дает ряд преимуществ: уменьшается содержание ароматических углеводородов; увеличивается доля высокооктановых углеводородов изомерного строения; газовые продукты селективного гидрокрекинга состоят из пропана и бутана, которые в свою очередь являются достаточно ценными продуктами, в т.ч. для производства моторных топлив.

Литература:

- [1] Смоликов М.Д, Джикия О.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Белый А.С. Нефтехимия. 2009. Т.49. №6. С.46.
- [2] М.Д.Смоликов, Д.И.Кирьянов, Е.В.Затолокина, К.В.Казанцев, Е.А.Белопухов, Н.И.Горянская, А.С.Белый.//3-я Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород 27-30 октября 2009. С.48.

The Solvent Effect on the Catalyst's Ranking in Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene, 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene

Galina A. BUKHTIYAROVA, Evgenia N. KIRICHENKO,

Anastasiya V. PASHIGREVA, Pavel A. ALEKSANDROV, Alexander S. NOSKOV

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

gab@catalysis.ru

The main problem arising during the ultra low sulfur diesel production is the removing of refractory S-containing molecules: alkyl substituted dibenzothiophenes (DBT). So, the reactivity of the dibenzothiophene and their substituted derivatives is used for the ranking of catalysts for the deep hydrodesulfurization process differing in active phase composition, support nature or the preparation procedure. To get information about the activity of the catalysts as well as to elucidate the reaction pathway and the influence of inhibitors like hydrogen sulfide, N-containing molecules and aromatics, the model mixtures of dibenzothiophene (DBT), 4-methyldibenzothiophene (4-MDBT) or 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) in different solvents are commonly used [1-3].

The objective of the present study is to investigate the influence of the solvent composition on the activity of CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts in the hydrodesulfurization (HDS) of the DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT and to clarify the effect of solvent composition on the catalyst's ranking. To provide this study the hexadecane, desulfurized gas oil (DSGO), mixture of hexadecane with o-xylol and mixture of hexadecane with o-xylol, naphthalene and phenantrene in the same proportion as in the DSGO were used for the model compounds dissolving.

The CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation of alumina with a solution containing bimetallic CoMo or NiMo complexes with carboxylic chelating agent [4]. Sulfidation of the catalysts were performed in flowing H₂S/H₂ at 400 °C for 2 hours. The HDS reactions were performed in the batch reactor at hydrogen pressure 3.5 MPa, temperature – 340°C and 1000 RPM. The content of DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT in model mixture were 500, 250 and 80 ppm respectively. To exclude the effect of the H₂S arising during the HDS reaction the excessive quantity of dimethyldisulfide was added to generate H₂S through in-situ decomposition. The DSGO contained 21,7% mono-, 1,89% di-

OP₁₀-I-10

and 0,81% polyaromatics, respectively (IP-391). The specific sulfur compounds in the samples were analyzed by gas chromatograph Agilent 6890N, equipped with an atomic emission detector JAS. HDS kinetic constants were calculated assuming pseudo-first order kinetics referred to DBT's concentrations.

It was shown, that irrespective of the solvent nature, the reactivity of dibenzothiophenes decreased in the following order: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. When DSGO or the mixture of hexadecane with aromatics were used as the solvent instead of hexadecane, the activity of both catalysts decreased, but the decreasing in the activity of NiMo/Al₂O₃ was more pronounced. So, the rate constants of DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT conversions obtained in the hexadecane and SRGO differed by a factor of 2,2, 2,7 and 2,7 when the CoMo/Al₂O₃ catalyst was used, and the decrease by a factor of 3,6, 4,5 и 4,9 was observed in the case of NiMo/Al₂O₃. As a consequence NiMo/Al₂O₃ catalyst revealed higher activity when the hexadecane was used as the solvent, while the activity of CoMo/Al₂O₃ catalysts was higher in the case of DSGO or mixture of hexadecane with aromatics. The results obtained is discussed taking into account the literature data about the inhibiting effect of aromatic compounds on the different route DBT's conversion: via direct desulfurization (DDS) or trough hydrogenation (HYD) followed by desulfurization.

Thus, the results obtained make it clear that the solvent used affects strongly the activity of the catalysts in the HDS of the DBT's and, as a consequence, on the ranking of the hydrotreating catalysts. Moreover this effect is more pronounced for the sterically hindered compounds transformed via the hydrogenation (HYD) route. This aspect should be taken into account when the activity of the different catalysts are compared using the model mixtures or when the influence of inhibitors on the reaction pathways or on the catalyst ranking is studied.

References:

- [1] Egorova M., Prins R. *J. of Catalysis* **2004**, 224, 278.
- [2] Shafi R., Hutchings G.J. *Catal. Today* **2000**, 59, 423.
- [3] Whitehurst D.D., Isoda T., Mochida I., *Adv. Catal.* **1998**, 42, 345.
- [4] Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., *Catal. Today* **2010**, 150, 196.

Опыт института «Химтехнология» в проектировании газо- и нефтехимических производств

А.П. КАКИЧЕВ, Ф.В. КАЛИНЧЕНКО, А.П. МИТРОНОВ, Л.М. РОДИН

Научно-проектный институт химических технологий «Химтехнология»,

Северодонецк, Украина

fvkalin@mail.ru

Институт «Химтехнология» (бывший Северодонецкий филиал ГИАП, ГосНИИМетанолпроект) входит в состав холдинга «АЛВИГО», вместе с ГИАП, г.Москва и НИАП, г.Новомосковск. Имея 60-летний опыт работы, институт выполняет проектирование объектов основного производства и инфраструктуры в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей и других отраслях промышленности. Специализация института – производство метанола, формальдегида, аммиака, водорода, уксусной кислоты, бензола, адипиновой кислоты, аммиачной и калиевой селитры и др. Основные работы, выполненные институтом за последние годы:

Год	Объект	Предприятие	Объем документации
2001	Установка очистки бензола	ОАО ЛИНОС, Украина	Технология, базовый и детальный проекты
2003	Производство метанола 300 тыс.т/год	НАК АЗОТ, Новомосковск	Базовый и детальный проекты, авт.надзор
2004	Производство диметилового эфира	НАК АЗОТ, Новомосковск	Технология, рабочая документация
2004	Производство известково- аммиачной селитры	ОАО РовноАзот	Базовый и детальный проекты
2005	Производство метанола 130 тыс.т/год	Литва, ОАО «АСЧЕМА»	Базовый проект, авторский надзор
2006	Производство уксусной кислоты	Иран, Fanavaran Petrochemical Co.	Базовый проект
2006	Производство янтарной и глутаровой кислот	ОАО РовноАзот	Базовый проект, авторский надзор
2008	Производство уксусной кислоты	Китай, Yulin Energy and Chemical Co.	Базовый проект
2009	Производство ацетилена из природного газа	Китай, Sichuan Xinhua Fubon Chemical Co.	Базовый проект
2010	Производство метанола 450 тыс.т/год	ОАО ЩекиноАзот	Проект, рабочая документация
2010	Производство метанола 600 тыс.т/год	ОАО «Уралметанолгрупп»	Проект
2010	Совместное производство аммиака и метанола	Россия, ОАО «Аммоний»	Проект

Гидрооблагораживание тяжелых вакуумных газойлей и рафинатов на российских катализаторах

**Н.А. ПЛЕШАКОВА^a, Т.Н. ШАБАЛИНА^b, А.Н. ЛОГИНОВА^b, В.А. ТЫЩЕНКО^a,
И.И. ЗАНОЗИНА^a**

^aОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,

Новокуйбышевск, Россия

^bЮРД-Центр, Москва, Россия

PleshakovaNA@svniinp.ru

Одним из наиболее перспективных процессов переработки нефтяных остатков является гидропереработка сырья, используемая как для непосредственного получения высококачественных моторных топлив базовых масел, так и для подготовки высококачественного сырья для вторичных процессов.

Предварительная гидроочистка вакуумного газойля, обеспечивающая удаление серо- и азотсодержащих соединений, не только позволяет существенно улучшить качество получаемых бензина и дизельного топлива, но и приводит к улучшению эксплуатационных характеристик установок каталитического крекинга и увеличению выхода целевых продуктов.

Практикой доказано, что гидроочистка сырья каталитического крекинга позволяет увеличить выход бензина на 7-9 % масс., примерно на 10 % отн. снизить выход кокса и на 90 % сократить выбросы SO₂ из регенератора.

В настоящее время большая часть применяемых на российских нефтеперерабатывающих предприятиях катализаторов гидроочистки вакуумного газойля закупается у зарубежных Компаний из-за отсутствия технологий получения конкурентоспособных отечественных катализаторов для данных процессов. Поэтому разработка и внедрение в промышленность высокоэффективных отечественных катализаторов гидроочистки вакуумного газойля является актуальной и своевременной.

Тяжелый вакуумный газойль отличается от других видов сырья гидроочистки повышенным содержанием серы, азота, наличием металлоорганических соединений, что отрицательно влияет на активность катализаторов в процессе каталитического крекинга, а продукты их превращения вызывают коррозию аппаратуры.

На опытной установке гидрирования ОАО «СвНИИ НП» проведены испытания модифицированных Al-Co-Mo и Al-Ni-Mo промышленных катализаторов в режиме гидроочистки тяжелых вакуумных газойлей, выделенных из смеси западносибирских,

самарских и оренбургских нефтей, перерабатываемых ОАО «КНПЗ» и ОАО «СНПЗ», в интервале температур 340-400 °С, при давлении 4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-1,5 час⁻¹, соотношении водород :сырье – 500-800:1 нм³/м³.

В процессе работы найдены оптимальные условия процесса гидроочистки тяжелых вакуумных газойлей, определено качество гидроочищенных продуктов.

Проведенные исследования показали, что в изученных условиях процесса гидроочистки изменяется групповой углеводородный состав тяжелого вакуумного газойля: возрастает доля парафино-нафтеновых углеводородов, снижается содержание смолистых соединений и полициклических ароматических углеводородов за счет гидрогенолиза сернистых ароматических соединений и три- и полициклических ароматических углеводородов, и остаток, выделенный из гидрогенизата, является благоприятным сырьем для процесса каталитического крекинга.

Дана оценка возможности использования испытанных катализаторов на промышленной установке, а также выданы исходные данные для реконструкции установки гидроочистки дизельных фракций под процесс гидроподготовки сырья каталитического крекинга.

В ОАО «СвНИИ НП» был проведен комплекс исследований по разработке и внедрению технологии гидроблагораживания дистиллятных и остаточных рафинатов. Проводимые работы включали выбор катализаторов и технологических параметров процесса, глубокие исследования физико-химических свойств сырья и продуктов, а также группового углеводородного состава.

На опытной установке гидрирования ОАО «СвНИИ НП» проведено испытание модифицированных Al-Co-Mo и Al-Ni-Mo промышленных катализаторов в процессе гидроочистки дистиллятного и остаточного рафинатов ООО «НЗМП» в интервале температур 320-400 °С, при давлении 4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0-2,0 час⁻¹, соотношении водород:сырье – 800:1 нм³/м³.

Исследования показали, что процесс гидроочистки рафинатов в подобранных условиях повышает качество депарафинированных масел - индекс вязкости возрастает на 6-7 пунктов, снижается содержание серы до 0,09-0,15 % масс., улучшается цвет на 1,0-1,5 ед. ЦНТ, изменяется групповой углеводородный состав масел в сторону повышения насыщенных групп углеводородов.

Таким образом, процесс гидроочистки рафинатов позволяет получать качественные малосернистые высокоиндексные основы для моторных масел, а также современных промышленных масел серии И-Г-С (д), И-ГН-Е и др.

Modified Nanodimension Cracking Catalysts to Enhance the Crude Oil Recovery

Sandra FIBIKAR^a, Lothar A. HEINRICH^b

^a*Westphalian Wilhelms University, Graduate School of Chemistry, Muenster, Germany*

^b*marcotech oHG, c/o Center for Nanotechnology, Muenster, Germany*

wichner@uni-muenster.de

Primary oil recovery achieves about 50 to 35% production efficiency depending on the oil field performance, respectively on the crude oil composition. 40-60% of hydrocarbons are being left in the porous and fractured network of the reservoir. Crude oil still remains in the reservoir in the form of oil ganglia trapped in the pores. Several enhanced oil recovery (EOR) techniques like water or steam injection have been successfully applied to increase the production by a few percentages. However, these methods achieve an unsatisfying efficiency, and 300 billion barrels of oil remain unrecovered, only in US - \$21 trillion worth.

Catalysis relying on nanotechnology covers a wide spectrum of opportunities, from new forms of catalysts to the tailoring of catalysts for specific roles in EOR and upgrading processes. UOP has filed a patent which claims nanometer crystallites for *in-situ* slurry cracking of heavy hydrocarbons in oil sands [1]. Is, Karna and Khoirul applied ZrO₂-montmorillonite to crack crude oil fractions of heavy hydrocarbons at low temperatures [2]. Mesoporous MCM-41 and nanocrystalline HZSM-5 were successfully used as catalysts to crack polyolefines [3]. Langdon provides a method for recovering petroleum products at 120 °C dispersing nanocatalysts into heavy hydrocarbons bearing formations [4]. Chemical additives injected into the reservoir comprising alkaline compounds, nonionic surfactants, and, optionally, an alcohol, reduce the oil-water interfacial tension and achieve the release of heavy oils. Additionally, reduced viscoelasticity of the oil-water interfaces has been observed at high pH which may be due to the released, naturally occurring surfactants [5]. But strong froth forming is the disadvantage of that technology.

The presented research project is targeted to the use of modified catalytic nanoparticles of acidic silica/alumina oxides. The lipophilic surface modification enables the catalytically active nano-particles to access the oil containing pores and ganglia within the reservoir developing their cracking activities under the typical underground temperatures near and larger than 100 °C. The water-oil interfacial tension decreases, as well as the viscoelasticity

by the partially occurred crack reaction within the oil phase. Promising results were obtained from preliminary screening tests with nanocrystalline lipophilic HZSM-5 and montmorillonite. Therefore, suspensions of lipophilic nanoscaled crack catalysts can enhance the efficiency of crude oil processing by water and steam injection.

Recommended is the combination of lipophilic nanocatalysts with the water flooding process using swelling and gelling polymers [6]. Swellable particles can be loaded with the catalytic nanoparticles within the mini-emulsion. The polymer particles swell within the reservoir releasing the lipophilic nanocatalysts which penetrate the oil containing phases (“catalyst delivery system”). If necessary, the catalyst concentration can be enlarged by additional injections of nanocatalysts containing suspensions.

Acknowledgment:

The project is granted by the International Bureau of the German Federal Ministry of Education and Research.

References:

- [1] WO 2010 002581
- [2] Is F., Karna W., Khoirul H. S., *Bull. Chem React Eng & Catal*, **2008**, 3(1-3), 9-13
- [3] Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M., Garagorri E., *Appl. Catal. B*, **2003**, 44(2), 95 -105
- [4] WO 2008 137189
- [5] US 2009 078414
- [6] WO 2009 131901

Формирование магнитных наноразмерных фаз в катализаторах гидрокрекинга мазута под воздействием реакционной среды

Х.И. АБАД-ЗАДЕ, Г.С. МУХТАРОВА, Я.А. АББАСОВ, Х.Т. ЭЮБОВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

gulermuxtarova@yahoo/com

Никель - содержащие твердые контакты на протяжении последних 25-30 лет интенсивно исследуются в качестве катализаторов гидрокрекинга нефти и нефтяных фракций. Проведенные по настоящее время исследования показывают, что под воздействием реакционной среды значительно изменяется состав катализатора, в результате чего катализатор теряет активность. На длительность активности катализатора заметно влияет состав реакционной среды. В процессе гидрокрекинга тяжелых фракций нефти катализатор дезактивируется быстрее.

Для идентификации активного состояния катализаторов гидрокрекинга был использован широкий спектр физико-химических методов – термических, оптических, рентгеновских, магнитных и т.п. Вместе с тем, до настоящего времени природа каталитически активных центров катализаторов гидрокрекинга остается дискуссионным.

В настоящей работе методами ферромагнитного резонанса (ФМР) и электронной спектроскопии диффузного отражения исследованы закоксованные в процессе гидрокрекинга мазута образцы никельсодержащего катализатора. Проведенные исследования показывают, что метод ФМР оказывается весьма информативным при исследовании катализаторов гидрокрекинга нефтяных фракций, процессов формирования в них магнитных фаз, их дифференциации, оценки размеров.

Показано, что спектры ФМР закоксованных образцов состоят из сигналов двух магнитных центров. Один из них принадлежит магнитным коксовым отложениям ($\Delta H=8-9$ Э и $g=2.003$), второй – наноразмерным никельсодержащим частицам. Интенсивность и форма сигналов коксовых отложений зависит от содержания катализатора в образцах и условий проведения опыта. И ширина сигналов и g -фактор практически не зависят от температуры измерения в интервале 77-300К. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР описывается законом Кюри χ -С/Т и является

почти типичной для подобных систем. Природа этого сигнала считается в настоящее время хорошо установленной и он приписывается неспаренным π -электронам, делокализованным по ароматическим фрагментам коксовых структур. Расчет показывает, что интенсивность сигналов от коксовых структур соответствует примерно концентрации менее одного спина на 10000 атомов углерода. Линейный размер магнитной коксовой частицы при таком расчете оказывается равным 1,5-2 нм. Температурное поведение сигналов ФМР, наблюдаемых магнитных фаз, позволяет в условиях *in situ* проследить процесс их формирования, описать кинетику реакций с их участием.

В спектрах электронной спектроскопии диффузного отражения для вышеуказанных образцов до реакции наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при 28000, 24000, 17000, 15000 и 13000 см^{-1} . Сложность состава катализатора, содержащего помимо ионов никеля также ионы молибдена, кобальта и железа, не позволяет однозначно интерпретировать наблюдаемые п.п. Под воздействием реакционной среды структурные п.п. исчезают и наблюдается широкое бесструктурное поглощение, охватывающее практически всю спектральную область. Вероятно, под воздействием реакционной среды протекает процесс восстановления ионов переходных элементов, входящих в состав катализатора. Окислительная регенерация отработанного (закоксованного) катализатора приводит к восстановлению первоначальных свойств ионов переходных элементов катализатора.

**Некоторые особенности каталитического действия новых
гетерогенных (нано)катализаторов в процессах э(с)терификации
и утилизации глицерина**

Р.В. АЛИЕВА, А.Г. АЗИЗОВ, Г.И. АМАНУЛЛАЕВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

alreyhan@yahoo.com

В представленной работе рассмотрены новые сульфокатиониты, полученные на основе привитых сополиолефинов (ПСК) с улучшенными физико-механическими показателями. Полученные сульфокатиониты и их Ti-содержащие модификаты (ПСКТ) исследованы в качестве (нано)катализаторов в реакциях эстерификации карбоновых кислот (капроновая, энантовая, валериановая, нафтилукусная кислоты) и утилизации глицерина путем эстерификации его спиртами и алкидирования с использованием растительных масел и фталевого ангидрида.

В качестве кислоты использована также фракция синтетических нафтеновых кислот (СНК) с температурой кипения 251-355°C, средней молекулярной массой 210 и показателем кислотного числа 267 мг КОН/гр, полученная путем окисления фракции нафтеновых углеводородов, выделенных из Бакинских нефтей. Процесс эстерификации проводили в среде N₂, при температуре 120-130 °С, при мольном соотношении кислот к спирту 1:1,2 и продолжительности реакции 4-4,5 ч. Количество катализатора выбрано соответственно по показателям обменной емкости сульфокатионитов и составляло ~ 1,2 масс %.

Для получения алкидных смол были использованы растительные масла с различной молекулярной массой, (ММ): подсолнечное- M_w=380, M_n=300 касторовое- M_w=550, M_n=410; соевое - M_w= 580, M_n=420 и хлопковое - M_w=620 M_n= 430.

Процессы переэстерификации осуществлены одностадийным образом при температуре 120°C-170°C, в течении 4,5 ч., в токе азота или аргона.

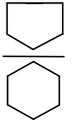
Полученные продукты эстерификации и переэстерификации были исследованы методами адсорбционной и эксклюзионной жидкостной хроматографии (АЖХ, ЭЖХ), ИК и ЯМР спектроскопией.

По АЖК и ЭЖХ результатом анализов установлено, что полученные эфиры синтетических нафтяных кислот (ЭНК) имеют молекулярные массы $M_w=350-960$, $M_n=340-500$, $M_w/M_n=1,12-1,5$.

По ПМР и ЯМР ¹³C спектрам СНК и ЭНК по величинам интегральных интенсивностей полос поглощения рассчитаны относительные содержания протонов в различных структурных фрагментах молекул (табл.). Из приведенных данных следует, что в молекулах синтезированных эфиров происходит перераспределение атомов водорода по структурным фрагментам, т.е. доля водорода в пятичленных нафтяных структурах (по сравнению с СНК) снижается, что и приводит к уменьшению соотношения пятичленных нафтяных к шестичленным. Полученные результаты указывают на раскрытие пятичленных нафтяных структур в условиях эстерификации с образованием их оксиэфирных производных и их олигомеров.

Таблица

Распределение атомов водорода по структурным фрагментам, %
(по данным ПМР спектроскопии)

Продукты	γ_{CH_3}	β_{CH_2}	$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$			
СНК	34,7	34,9	6,5	-	3,9	11,0	9,1	0,83
ЭНК полученный в пр. ПСК	27,5	43,3	4,5	4,5	-	13,5	6,7	0,50
ЭНК полученный в пр. ПСКТ	27,0	42,7	4,5	4,5	-	13,4	7,9	0,59

Новые катализаторы проявляют высокую активность также в этерификации глицерина трет-бутиловым спиртом с образованием 1,3-ди-, 1,2-ди- и 1,2,3-три-третбутилового эфиров глицерина, представляющих интерес в качестве компонентов дизельных и биодизельных композиций.

Таким образом, синтезированные (нано)катализаторы сульфокатионитного типа и их титансодержащие модификаты позволяют получать на их основе эфиры карбоновых кислот и глицерина с высокими выходами. В их присутствии возможно осуществить одностадийный синтез алкидных смол с регулируемыми молекулярно-массовыми и структурными показателями.

The Influence of Co Particle - Size Distribution in Fischer-Tropsch Co-Supported Catalysts on Selectivity

G.V. PANKINA^a, P.A. CHERNAVSKII^a, A.Y. KHODAKOV^b, V.V. LUNIN^a

^a*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia*

^b*Universite des Sciences et Technologies de Lille, Cite Scientifique, France*

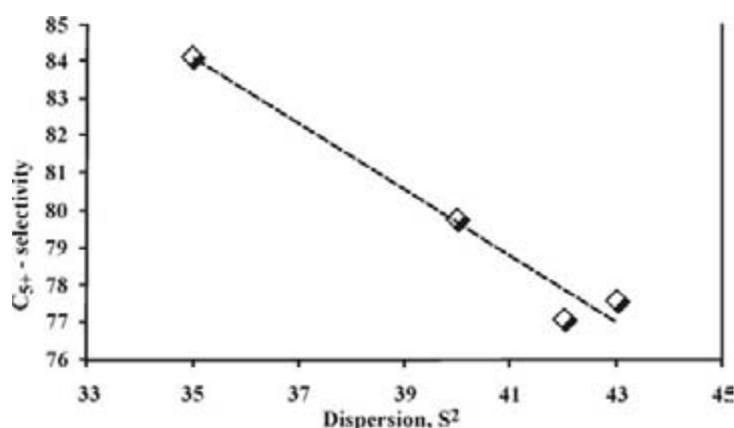
pankina@kge.msu.ru

It's known that realistic FT catalysts are characterized by Me particles size distribution. Moreover, in the catalytic process the average particles size and the distribution are changing.

The distribution parameters of Co particles in Co/Al₂O₃ catalysts (dispersion and average value) were modified by alteration the temperature of calcining (200°C – 500°C), by Pt promotion and sucrose addition to catalyst at study of preparation. The magnetic method *in situ* for construction of distributions was employed. The comparative curves showed that distributions received by magnetic method are almost the same as received from TEM's dates. In this study are showed that increase of temperature calcination result in increase of average Co particles size and the shape of distribution. Thus, the distribution parameters maximum is achieving at 400°C [1].

The addition to Co/Al₂O₃ catalyst of Pt and the promotion Co-Ru/Al₂O₃ by sucrose (Co/sucrose = 10) leads to decrease of average Me particles size to superparamagnetic sizes and the dispersion of distribution [2].

So, it was shown that the width of distribution is principal factor, which influences FT selectivity. The smaller the width of dispersion, the higher is selectivity to C₅₊ (Fig. 1). For Co nanoparticles with diameter less than 6 nm we observe the increase of methane catalysts function, but with



diameter more than 6-7 nm the influence of Me particles size on selectivity is absent.

The appreciation to RFBR: Project 08-03-32500a.

Fig. 1.

References:

- [1] Chernavskii P.A., Chu Wei, Khodakov A.Y., Pankina G.V., Peskov N.V. // *J. Phys. Chem.*, 2008, V. 82, №6, pp. 1083-1088.
 [2] Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V., Girardon J.-S., Quinet E. // *Appl. Catal.*, 2006, V. 306, pp.108-119.

Фотокатализаторы и фотосенсибилизаторы на основе соединений натрия и ароматических углеводов нефти для разложения воды

**А.П. МАМЕДОВ, М.А. НАДЖАФОВА, Р.А. ДЖАФАРОВА,
Ч.К. САЛМАНОВА, С.Ф. АХМЕДБЕКОВА, Ш.Ф. ТАГИЕВА**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

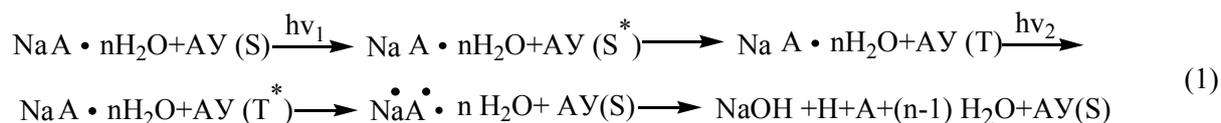
aykara@inbox.ru

В связи с проблемой водородной энергетики в последние десятилетия появились многочисленные работы, посвященные исследованию разложения воды с использованием фотокатализаторов и фотосенсибилизаторов. В большинстве этих исследований в конечном счете рассматривается фотовозбуждение молекулы воды с последующим разложением их на радикалы. Эффективность этого процесса относительно не высока из-за «эффекта клетки». Как известно, многие металлы (особенно щелочные и щелочно-земельные) весьма эффективно реагируют с водой с выделением водорода. Сопутствующими продуктами при реакции металлов с водой являются гидроксиды этих металлов, которые при определенных условиях фотовозбуждения, также можно использовать для разложения воды, возможность которых ранее практически не была рассмотрена.

При фотовозбуждении растворов гидроксидов металлов коротковолновым УФ-светом происходит возбуждение ионов OH^- или отрыв от них электронов, что в конечном счете приводит к нейтрализации ионов металлов. В этом состоянии металлы вызывают распад молекулы воды с большей эффективностью. Таким образом, возникает возможность разложения воды при фотооблучении водных растворов гидроксидов металлов без «эффекта клетки». При данной схеме фоторазложения воды нет необходимости в качестве исходных веществ использование щелочных и щелочно-земельных металлов или их гидроксидов. В принципе можно использовать их гидриды, галогениды, цеолиты. В этих случаях предполагается, что процесс фоторазложения воды происходит в две стадии. В первой стадии происходит фотовозбуждение и нейтрализация анионов, в результате которых образуются металлы, во второй – образование гидроксидов этих металлов.

ОР₂₀-II-5

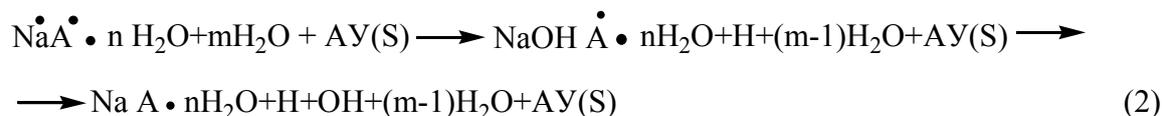
В настоящей работе приводятся результаты исследований фотохимических процессов в галогенидах, гидроксидах и катионитах натрия после адсорбции на их поверхности молекул воды. Для сенсбилизации фотохимических процессов используются нефтяные сенсбилизаторы, состоящие практически из ароматических углеводородов (АУ), выделенных из нефтяного остатка – тяжелой смолы пиролиза (фр. 200-300°C). В качестве катионитов использованы цеолиты NaX и NaY, которые служат для разложения воды в первой стадии путем нейтрализации ионов Na⁺ при фотооблучении:



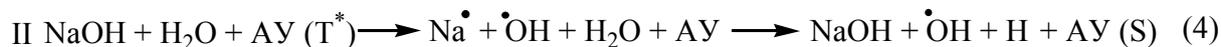
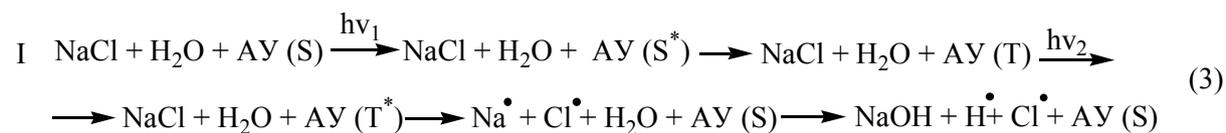
где А – алюмо-силикатный каркас (Al₂O₃)₁(SiO₂)_{1.45} или (Al₂O₃)₁(SiO₂)_{2.50},

S, S* и T, T* соответственно основные и возбужденные синглетные и триплетные состояния молекул нефтяного сенсбилизатора.

В водной среде реакция (1) может протекать по схеме, при которой происходит выделение атомарного водорода, $\dot{\text{O}}\text{H}$ и исходного катализатора по схеме:



Полученные данные для галогенидов показали, что фоторазложение молекулы воды в с системе происходит по двухфотонному механизму двухстадийно:



В продуктах реакции методом ЭПР при –196°C был обнаружен H, хроматографией – H₂, УФ- и ИК- спектроскопией – H₂O₂.

Проведенные исследования показали, что при фотооблучении NaCl в указанных условиях в течение одного часа превращение молекулы воды в H₂ составляет 3,2 мас.%. Переход от NaCl к NaBr и NaI приводит к увеличению этого показателя, что связано, очевидно, с более длинноволновым поглощением ионов Br⁻ и I⁻ по сравнению с ионами Cl⁻.

Каталитический синтез новых пространственно затрудненных фенолов – перспективы применения

А.В. КУЧИН^а, И.Ю. ЧУКИЧЕВА^а, А.Ф. ГОГОТОВ^б

^а*Институт химии Коми НЦ Уральского отделения РАН Сыктывкар, Россия*

^б*Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск, Россия*

kutchin-av@chemi.komisc.ru

Проведен цикл исследований по изучению реакции алкилирования фенолов, дигидроксibenзолов, нафтолов монотерпеноидами при действии алюминийсодержащих катализаторов. Изучена новая реакция феноксидов алюминия с бициклическими и линейными терпеновыми спиртами и терпенами. Выявлены некоторые закономерности протекания реакции в зависимости от структуры терпенового спирта и органоалюминиевого соединения. На основе терпенофенолов получен ряд функциональных производных. Синтезированы с хорошими выходами аминотетильные и амидотетильные производные, осуществлено введение в молекулу терпенофенола гидроксиметильной, формильной групп, и атома брома. Исследована антиоксидантная активность терпенофенолов и их аминотетильных производных спектрофотометрическим методом по способности взаимодействовать со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом и кулонометрическим методом. Проведено сравнительное изучение в качестве ингибиторов термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза 4-метил-2,6-диизоборнилфенола (ДИБК) и 3-изоборнилпирокатехина в количестве 0,005-0,025 % масс. Предлагаемые нами ингибиторы проявляют высокие ингибирующие свойства при высокотемпературной переработке пироконденсатов. Причем ингибирующая активность его превышает аналогичные показатели прототипов – Инола и др. ПЗФ. Уже при минимальном расходе – 0,01% масс. степень ингибирования ДИБК составляет ~50%, что значительно выше эффекта, проявляемого Инолом, эффективность которого при минимальных расходах в сравнении с предлагаемым ингибитором не просто значительно ниже, а даже отрицательна и во всем интервале концентраций не превышает эффективности ДИБК.

Синтезированные *орто*-терпенофенолы были испытаны как стабилизаторы синдиотактических полистиролов и в качестве противостарителей каучуков.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН №18 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

Nanopowder Metals Production and Their Use in Catalysis **Illustrated by the Example of Nanoiron**

Sh.L. GUSEINOV, P.A. STOROZHENKO

State Scientific Center of RF

Federal State Unitary Enterprise

«State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds»

(FSUE GNIChTEOS»), Moscow, Russia

eos2004@inbox.ru, rejhan@bk.ru

Researchers of GNIChTEOS performed considerable amount of fundamental investigations concerning the production of various matters and compounds nanopowders by means of unique plasma method in counterflows.

Scientific and technological advance results in pilot processes development. Such pilot processes allow obtaining nanopowders of metals, alloys, oxides, and other compounds with controlled particle sizes from 5 to 100 nm.

The peculiarity of the developed nanopowder process consists in versatility, high purity of obtained nanopowder and excellent technical-and-economic process characteristics. Thus, in metal (magnesium, boron, silicon, zirconium etc) nanopowders obtained by the given process impurity content does not exceed 0.5-1 %.

The method gives a unique opportunity to synthesize a great variety of inorganic compounds of metals in nanodispersed state: metal borides, carbides, nitrides, hydrides and oxides of no less than 99 % purity.

Not only particle size but their shape and other properties of the produced nanopowders may be varied according to operational conditions.

In terms of fast process of highly concentrated hydrogen peroxide decomposition in the presence of iron-oxide permanganate catalyst based on iron nanopowder the catalyst was found to promote extraordinary efficiency and stable parameters of decomposition process (temperature, pressure, specific load on the catalyst etc). Figures 1 and 2 demonstrate pressure and temperature value in a reactor as a function of time.

The catalyst based on iron nanopowder has higher values (hardness and durability) in comparison with a counterpart based on micron size iron powders.

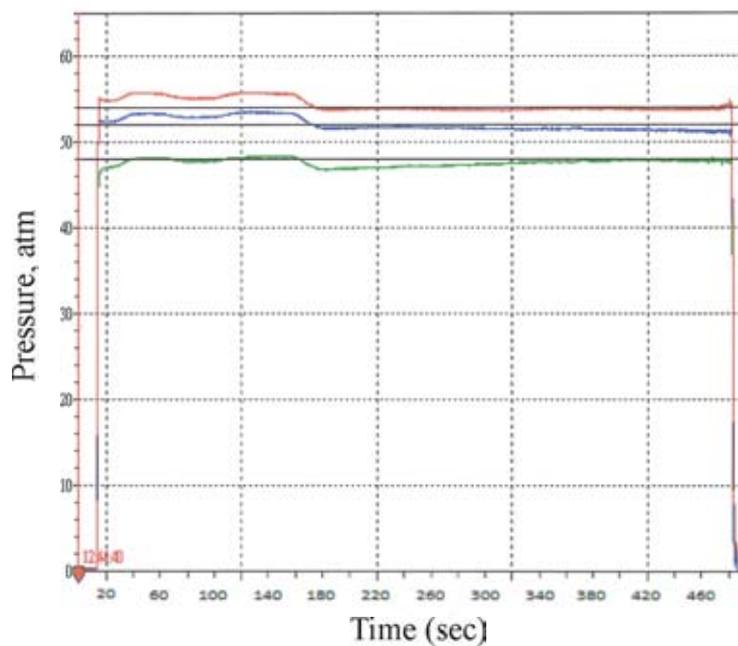


Fig. 1

Test № 56 16.04.10

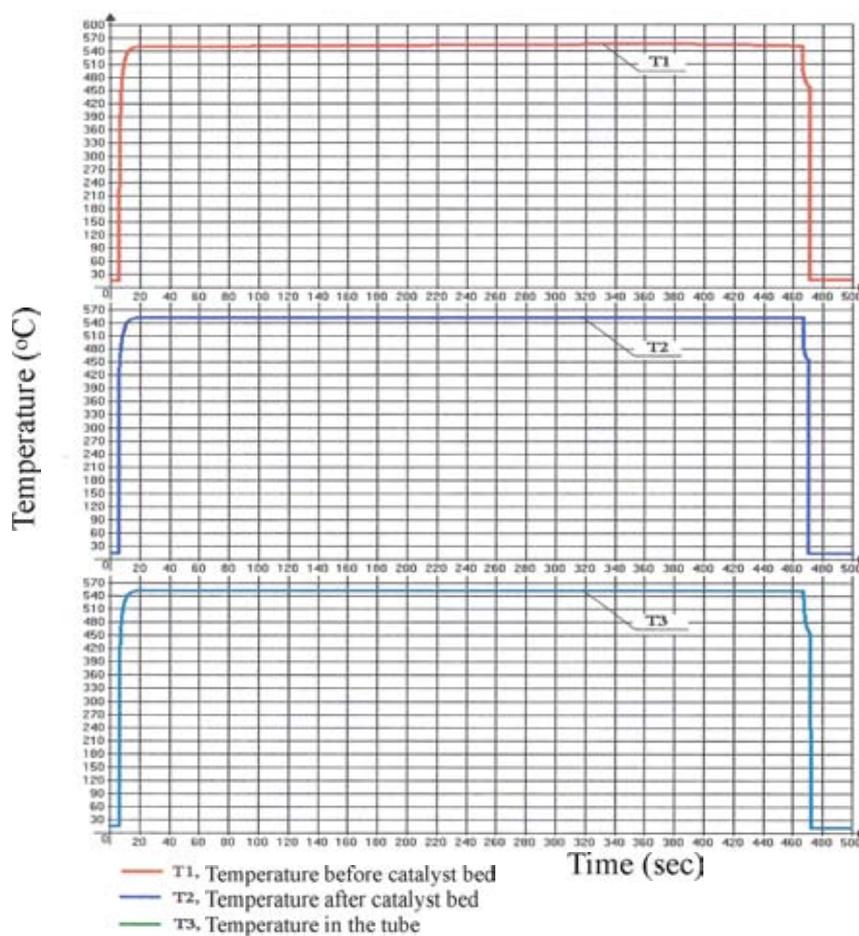


Fig. 2

Influence of NO on the Rate of Catalytic Reduction of N₂O by Carbon Monoxide

G.Z. HASSAN-ZADEH

Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan

In addition to practical value, the catalytic reduction of nitrogen oxides is also a subject of theoretical pursuit. Both nitrogen oxides and reactions with their involvement represent sensitive probes for catalyst surface condition. Utilization of nitrogen oxides enables to explain a number of queries existing in theory of Ecological Catalysis, for instance, nitrogen oxides facilitate identification of key phases of catalytic reaction such as adsorption and oxidation.

As has been revealed earlier, catalytic reduction of NO occurs by parallel p-consecutive scheme with intermediate product being N₂O. Therefore, it has been considered reasonable to study coreduction of these oxides.

In this report we present the results of experiment on reciprocal action of nitrogen oxides (NO and N₂O) on kinetics of their catalytic reduction by carbon monoxide at spinel catalysts. Experiments have shown that catalytic reactivity of transition metals' ions in octahedral plane is higher than in tetrahedral one. This can be explained by difference in oxidation-reduction, adsorption and catalytic characteristics Me⁺² and Me⁺³. It has been shown that NO+CO and N₂O+CO reactions occur in surface layer of catalyst, and their occurrence requires adsorption of reagents. Both nitrogen oxides and CO are adsorbed on coordinately -unsaturated planes of metal cations. And catalyst adsorptivity towards NO is significantly higher than in relation to N₂O. Thus, adding N₂O into reaction mixture containing CO does not much affect rate of reaction, while introduction of NO into reaction mixture containing both N₂O and CO leads to displacement of pre-adsorbed N₂O, and, as a result, to suppression or decrease of reaction rate. Nitrogen monoxide poisoning of catalyst is defined by non-dimensional quantity measuring quotient of catalyst activity in presence of NO to catalyst activity without this oxide. This ratio depends on amount of NO absorbed by catalyst, and also on portion of covered surface proportionally absorbed oxide. Nitrogen monoxide poisoning of catalyst is strictly localized. In such blocking of active sites, reduction rate of N₂O decreases in proportion to amount of NO at catalyst surface. In this case, neither energy of activation nor direction of the process is changed, and the only effect that NO has on rate reaction between N₂O and CO is inhibition of dinitrogen oxide reduction.

Многостенная углеродная нанотрубка, содержащая металл в качестве катализатора окисления нефтяных углеводородов до синтетических нефтяных кислот

Э.Б. ЗЕЙНАЛОВ, Л.Г. НУРИЕВ, А.З. АЛИЕВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

elzey@mail.ru

Дефицит ценного нефтехимического сырья – природных нефтяных кислот (ПНК) восполняется синтетическими нефтяными кислотами (СНК), получаемыми путём аэробного каталитического окисления алифатических и алициклических нефтяных углеводородов [1-4]. Как правило, в качестве объекта окисления выбирают дизельные фракции нефтей, насыщенные нафтеновыми углеводородами, а в качестве катализаторов - соли металлов переменной валентности. Катализаторы окисления – ацетаты, стеараты, нафтенаты, пальмитаты Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al, Ti, Zr и др., реализуя окислительно-восстановительное инициирование обеспечивают проведение процесса в мягких условиях и приводят к относительно селективному выходу СНК. Особенность процесса такова, что, наряду с СНК, образуются и оксисинтетические кислоты (ОСНК). Реакция проводится при температурах не выше 140°C и во избежание переокисления прекращается при достижении оксидатом кислотного числа 50-60 мгКОН/г. Предыдущая, богатая практика реализации этого процесса показала, что в самых оптимальных условиях выход СНК составляет не более 13-16% с сопутствующим выходом ОСНК = 10-12% [5]. Более высоких показателей по этому процессу добиться не удавалось.

В последние годы нами были проведены исследования по улучшению параметров указанного процесса окисления путём использования в качестве катализаторов переходных металлов на наноуглеродных носителях.

Настоящее сообщение посвящено результатам окисления нафтеново-парафинового концентрата балаханской нефти в присутствии многостенной углеродной нанотрубки (МУНТ, CNT-MW), содержащей кобальт. Было показано, что использование этого катализатора в индивидуальном виде и в сочетании с нафтенатом Mn позволяет значительно улучшить известные параметры процесса: - повысить выход СНК до 24%

ОР₁₀-II-1

при многократно меньшем содержании металлов (Co + Mn) в каталитической системе и 2-х кратном сокращении времени реакции. Следует особо отметить, что ОСНК при этом практически не образуются, что свидетельствует и о высокой селективности процесса.

Представляется, что наблюдаемый сильнейший каталитический эффект обусловлен процессами интенсивного переноса электрона с металла на углеродную подложку. При этом кривизна нанотрубки может сильно влиять на магнитный момент и ускорить соответствующий процесс переноса заряда между металлом и УНТ [6]. Челночный переход металла в различные валентные состояния вызывает интенсивный распад нефтяных гидропероксидов на активные частицы и ускоренное развитие процесса окисления.

Полученные результаты позволяют, по существу, радикально пересмотреть известный процесс получения СНК и разработать новое производство, соответствующее современным экономическим и экологическим стандартам.

Литература:

- [1] Зейналов Б.К. Синтетические нафтеновые кислоты. Баку: 1996, 254с.
- [2] Aliyeva L.I., Abbasov V.M., Velieva F.M., Abdullaeva E.G., Mursalov N.I. Optimization of the process of manufacturing naphthenic acids from Balakhani crude oil *Petroleum Chemistry* 2005; 45(3):186-190
- [3] Mal'kovskii P.A., Zainullov M.R., Minkhairov M.F., Gaifullin A.A., Solodova N.L. Oxidation of naphthenic hydrocarbons of senomanian condensate. *Petroleum Chemistry* 2003; 43(1): 46-49
- [4] Cirinnovta V.S., Miljkovic d.A., Repic S. Synthesis of petroleum acids by the catalytic- oxidation of medium distillates of naphthenic crude-oil *Petroleum Chemistry* 1992; 32(6): 448-453
- [5] Зейналов Б.К. Ахундов А.А. Синтез жирных и нафтеновых кислот прямым окислением углеводородов дистиллята трансформаторного масла и их применения. Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967, 177с.
- [6] Menon M., Andriotis A.N., Froudakis G.E. *Chem. Phys. Lett.* 2000; 320 : 425.

Синтез электропроводящих наноразмерных металлсодержащих углеродных материалов

**М.И. РУСТАМОВ, Н.М. СЕИДОВ, Х.Д. ИБРАГИМОВ, А.И. БАБАЕВ,
А.Д. КУЛИЕВ, З.М. ИБРАГИМОВА, И.В. КОЛЬЧИКОВА, Ф.И. АХМЕДОВ**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

Важной тенденцией развития химической технологии в настоящее время становится использование синтетических углеродных материалов в наноэлектронике, нанофотонике, при разделении и очистке газов, обеспечивающих эффективность действия активных компонентов самой различной природы – металлов, оксидов, солей, что определяет широкий спектр применения их в процессах нефтепереработки, нефтехимии и тонкого органического синтеза [1-3].

Целью нашего исследования являлась разработка управляемого и воспроизводимого процесса получения электропроводящего наноуглеродного материала, связывающего в своих порах различные металлы (Mn, Ni, Fe, Cr и др.). Предлагаемая схема получения наноматериалов состоит из стадий синтеза каталитического комплекса (КТК) на базе металлического алюминия и хлоруглеводородов, разложения его в среде азота и дальнейшей стабилизации. При определенных условиях реакции, взаимодействие металлического алюминия с хлоруглеводородами приводит к восстановлению последнего до углерода, а углерод “in situ” с продуктами реакции в форме лиганда образует каталитический комплекс КТК. Для получения биметаллического каталитического комплекса процесс осуществляется путем непосредственного взаимодействия солей металлов с компонентами КТК, при этом частицы металлов мигрируют в состав катализатора. Далее в определенных условиях осуществляется разложение указанного комплекса, в котором использованные интерметаллические соединения служат катализатором образования и роста УНВ.

Приготовленные наноматериалы в виде пластинок, подвергались очистке ступенчатым окислением в токе воздуха путем увеличения температуры на 50 градусов на каждой ступени в интервале температур от 220 до 420°C. На последней стадии материал отжигали при T=600°C в течение часа в вакууме. Идентификация нанопористых углеродных материалов проведена на основании рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3М. Дисперсность полученных частиц, а также размер и форма ядра нанокомпозитов установлены методом АСМ на сканирующем

ОР₁₀-II-2

атомно-силовом микроскопе марки NC-AFM. Электропроводность образцов в температурном интервале 300-500К определялась на терраметре Е6-13А при линейном росте температуры 1,5 К/мин по специально разработанной методике.

Изучено влияние природы используемого исходного сырья на характеристики полученных нанопористых углеродных материалов, а также характера распределения, размеров, структуры и природы частиц металлов, входящих в их состав на электрические свойства. Экспериментами установлено, что активация металлами может позволить получить продукты с преобладающим содержанием микропор в их структуре. Исследования образцов методами АСМ доказали микропористость углеродных материалов, а методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии выявлено, что в процессе пиролиза происходит частичное восстановление ионов до металлов в нулевой степени окисляемости, что отражается на электропроводности синтезированных образцов. Для выяснения влияния природы металлов на электропроводность были построены кривые зависимости логарифмических значений удельного сопротивления от температуры. Температурные зависимости сопротивления пленок исходного материала и содержащего в своем составе различные металлы приведены на рис. 1.

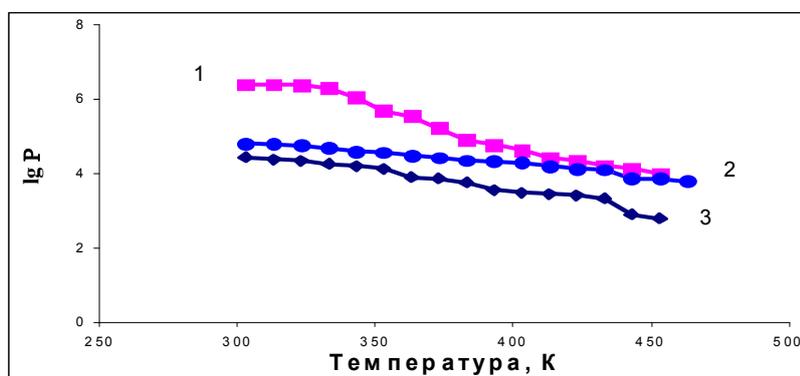


Рис.1. Зависимость удельной электропроводности образцов от температуры
1 – синтезированный нанопористый углерод; 2– нанопористый углерод с Ni; 3 – нанопористый углерод с Mn;

Сопротивление по логарифмической шкале для всех образцов в интервале температур 300-450 К показывает нелинейную температурную зависимость, подтверждая тем самым, что сопротивление пленок носит проводниковый характер [3]. Введение в состав нанопористого углерода указанных металлов способствует повышению значений их электропроводности, т.е. электрическое сопротивление этих образцов на порядок ниже, чем у полученных непосредственно из КТК. Это, очевидно, связано со сложностью структуры образцов, содержащих большое число УНВ и имеющих высокое сопротивление при комнатной и более низких температурах.

Установка получения наночастиц металлов**М.И. МУСАЕВ, Т.М. КЕРИМОВ, Н.Ф. КАЗИМОВ, Н.М. АББАСОВА,****К.С. АГАЕВА***НИИ Аэрокосмической информатики НАКА, Баку, Азербайджан**НИИ Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии при АГНА, Баку,
Азербайджан*

Важнейшим способом получения наночастиц металлов, способствующих формированию аэрозольных металлических частиц, является технология низкотемпературной плазмы. Плазму, в которой средняя энергия электронов и ионов значительно меньше эффективной энергии ионизации частиц плазмообразующего газа, принято считать низкотемпературной. В таких условиях существенно возрастают скорости химических превращений, в том числе и полимеризационных. Более современными аппаратами для получения низкотемпературной плазмы являются электроразрядные генераторы различных модификаций: электродуговые, тлеющего и барьерного разрядов, высокочастотные и сверхвысокочастотные. Нами был разработан прибор с электродуговым генератором плазмы. При этом в реакторе достигаются температуры порядка 1200-5000 К. Закалку продуктов превращения производят посредством затапливания потока реагирующей смеси струями холодных газов в охлаждаемых соплах Лавеля. Плазмохимические процессы достаточно легко управляются и оптимизируются. По плазменной технологии были получены наночастицы Al, Cu, Pt. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы имеют форму, близкую к сферической, с $a=5-100$ нм. Наночастицы Pt сферической формы имеют кристаллическое ядро и аморфный поверхностный слой, а наночастицы алюминия сферической формы и с $a=5-70$ нм. Использование плазменной технологии в наиболее широко распространенном варианте позволяет получать из летучих металлсодержащих органических соединений как порошки металлсодержащих наночастиц, так и металлполимерные пленки наноразмерной толщины. Плазменной активацией разложения паров аллилциклопентадиенилпалладия в импульсной высокочастотной плазме были осаждены на поверхность подложки металлполимерные пленки, содержащие 60-75 % металла. В зависимости от условий осаждения толщина пленки колеблется до 120 нм, а Pd в ней может присутствовать в аморфном или

ОР₁₀-II-3

кристаллическом состоянии с различным строением полимерной фазы. Размер частиц Pd -10 и 20 нм. Плазмохимическим разложением Fe(CO)₅ в азотной плазме при атмосферном давлении получены порошки наночастиц железа со средним размером 20-35 нм. Благодаря освоению и применению новой технологии созданы нанотехнологические процессы, в частности, импринт литографии, заключающийся в формировании наноразмерных поверхностных рисунков в виде линий и точек. Показана возможность использования в нанолитографических процессах газофазных биметаллических Pt /Pt , Pt/Ni – кластеров.

**Исследование возможности применения российских адсорбентов
взамен импортных для подготовки газа к транспорту
на УПГТ КС «Краснодарская»**

Б.П. ЗОЛОТОВСКИЙ, И.И. АРТЕМОВА, С.Ю. КОНДАУРОВ

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», п. Развилка, Московская обл., Россия

I_Artemova@vniigaz.gazprom.ru

Перспективы использования адсорбционных технологий осушки и очистки природного газа в нефтегазовой отрасли ежегодно возрастают. В настоящее время эксплуатируются адсорбционные установки в ООО «Газпром добыча Надым» (месторождение «Медвежье») и ООО «Газпром трансгаз-Кубань» (магистральный газопровод «Голубой поток»). В ближайшие годы планируется построить адсорбционные установки в ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург» («Северный поток»), ООО «Газпром трансгаз-Кубань» (магистральный газопровод «Голубой поток-2» (Джубга-Лазаревское-Сочи) и «Южный поток») и ООО «Газпром трансгаз Саратов» (магистральный газопровод «Средняя Азия – Центр»).

Вследствие необходимости снижения эксплуатационных затрат (по статье «Материалы») на закупку импортных адсорбентов актуальным является исследование возможности применения на установках подготовки газа к транспорту российских адсорбентов взамен импортных, внедрение которых предполагает совершенствование технологии подготовки газа к транспорту, а также снижение норм расхода адсорбентов на осушку и очистку природного газа.

Данная работа посвящена исследованию возможности применения комбинированного слоя российских адсорбентов взамен импортных для подготовки газа к транспорту на УПГТ КС «Краснодарская».

Осуществлено научно-техническое сопровождение загрузки адсорбера С-1А линии «А» КС «Краснодарская» комбинированным слоем российских адсорбентов. Проведены: тренировка, приемочное испытание, а также сравнительный анализ работы адсорберов С-1А и С-1В линии «А», загруженных комбинированными слоями российских и импортных адсорбентов. Представлена зависимость точки росы природного газа от времени работы адсорберов С-1А и С-1В в режиме адсорбции.

В ходе опытно-промышленных испытаний установлено, что комбинированный слой российских адсорбентов обеспечивает требуемые контрактные показатели экспортного газа и может быть рекомендован для использования на установках подготовки газа к транспорту взамен импортных.

**Усовершенствование промышленного микросферического
алюмохромового катализатора дегидрирования C₃-C₅ парафинов**

**Николай А. ПАХОМОВ^a, Олег А. ПАРАХИН^b, Елена И. НЕМЫКИНА^a,
Виктор В. МОЛЧАНОВ^a, Виталий Н. КАШКИН^a, Владимир В. ДАНИЛЕВИЧ^a,
Любовь А. ИСУПОВА^a, Михаил П. ЧЕРНОВ^b**

^a*Институт катализа им. Г.К Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

^b*ООО НПК «Синтез», Барнаул, Россия*

pakhomov@catalysis.ru

Процессы дегидрирования низших C₄-C₅ парафинов занимают важное место в нефтехимической промышленности России. Основными промышленными катализаторами дегидрирования парафинов в России являются каталитические системы на основе оксида хрома, нанесенного на оксид алюминия. Примерно на десяти заводах используется метод дегидрирования в кипящем слое микросферического катализатора алюмохромового катализатора. В данном процессе катализатор циркулирует между реактором и регенератором, тепло выжигания кокса используется для проведения эндотермической реакции дегидрирования. Наиболее узким местом данной технологии являются низкая активность и высокая истираемость применяемого уже более 30 лет катализатора ИМ-2201. В настоящем докладе рассмотрены подходы к разработке нового, более активного, селективного и обладающего высокой прочностью на истирание промышленного катализатора КДМ [1] и его новой модификации КДМ-М. Разработка катализатора КДМ и усовершенствование технологии его приготовления проводилась на основе оптимизации технологии получения исходного носителя. В качестве носителя было использовано новое наноструктурированное оксидно-гидроксидное аморфное соединение Al₂O₃*(ОН)_х*nH₂O, приготовленное методом центробежной термоактивации гиббсита по технологии «Цефлар» (продукт ЦТА), разработанной в ИК СО РАН [2]. При этом было установлено, что технология «Цефлар» позволяет регулировать в широких пределах фазовый состав продукта ЦТА. Продукт ЦТА, обладая высокой химической активностью, обеспечивает синтез носителя с заданными структурными и текстурными характеристиками, позволяет получать активный компонент в высокодисперсном состоянии, обеспечивая, таким образом, высокую каталитическую активность катализатора. Оксид алюминия на основе продукта ЦТА характеризуется собственной высокой термостабильностью, что способствует формированию термостабильного алюмохромового катализатора,

сохраняющего высокую активность и селективность при температурах прокаливания на 250-300 градусов превышающих температуры активации и эксплуатации катализатора. Установлено, что гибкое управление процессом «Цефлар» позволяет получать продукт ЦТА с минимальным содержанием примесей кристаллических фаз гиббсита и бемита. Владение технологией «Цефлар» позволяет целенаправленно подходить к выбору промышленных партий гиббсита с морфологией частиц и фракционным составом оптимальными для разработанного катализатора. В докладе показано, что такая оптимизация возможна уже на отечественных предприятиях-производителях гиббсита для алюминиевой промышленности. Промышленное освоение технологии «Цефлар» проведено на ЗАО «Алтайлюминофор» (г. Яровое).

Микросферический алюмохромовый катализатор КДМ на основе продукта ЦТА отличается высокой прочностью на истирание и более высоким сроком эксплуатации, что позволяет существенно снизить расход катализатора на тонну получаемого олефина. Расходная норма катализатора КДМ при дегидрировании изобутана, составляет не более 3,0-4 кг на тонну получаемого изобутилена, что в 4-5 раз ниже по сравнению с промышленным катализатором ИМ-2201.

Дальнейшее усовершенствование катализатора КДМ было проведено на основании фундаментальных исследований с применением комплекса физико-химических методов исследования состояний нанесенных оксидных соединений хрома в катализаторе. Было изучена зависимость содержания этих состояний хрома от его содержания в катализаторе, природы и содержания промотирующих добавок [3]. В докладе приведены результаты этих исследований и рассмотрена роль различных оксидных состояний хрома в каталитических реакциях превращения C₃ – C₅ парафинов. Показано, что при введении комбинации промотирующих добавок в катализатор, взятых в оптимальном содержании, удается в 1,5 раза снизить содержание нанесенного оксида хрома по сравнению с промышленным катализатором КДМ. При этом новый катализатор КДМ-М обладает более высокой активностью и селективностью. В докладе приведены результаты сравнительных испытаний каталитических свойств катализатора КДМ и опытных партий КДМ-М.

Литература:

- [1] Пахомов Н.А., Молчанов В.В., Золотовский Б.П., Надточий В.И., Исупова Л.А. и др., *Катализ в промышленности*, Спецвыпуск, С. 13, 2008.
- [2] Isupova L.A., Tanashev Yu.Yu., Kharina I.V. et al. // *Chemical Engineering Journal*. 2005. V. 107(1-3). P. 163
- [3] Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В., Рогов В.А., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Молчанов В.В., *Кинетика и катализ*, в печати.

Наноразмерный никель и его сплавы, связанные с нановолокнистым углеродом, как катализаторы селективного гидрирования

**В.В. МОЛЧАНОВ, В.В. ЧЕСНОКОВ, Н.А. ЗАЙЦЕВА, Р.А. БУЯНОВ,
В.В. ГОЙДИН**

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

molchanov@catalysis.ru

Способ приготовления катализаторов заключается в каталитическом процессе разложения углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавов с другими металлами. Варьируя природу исходного катализатора, можно синтезировать металл-углеродные системы с содержанием металла от 0,25 до 90% масс. Дисперсность частиц металла в зависимости от условий синтеза можно менять от 7 до 50 нм. В состав активного компонента, помимо металлов подгруппы железа можно вводить V, Mn, Cu, Zn, Mo, Ru, Pd, In, Sn, Pt и, по-видимому, другие металлы. Природа разлагаемого углеводорода влияет на морфологию как частиц металла, так и углеродной нити. Описанное многообразие варьируемых параметров позволяет целенаправленно создавать системы для конкретных каталитических реакций.

Установлена зависимость каталитических свойств от природы кристаллографических граней металла, доступных для реакционной среды (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость каталитических свойств в реакции гидрирования бутадиена от морфологии наночастиц никеля.

Тип формы	C/Ni, вес.	Скорость гидрирования, 10^6 моль $C_4H_6 \cdot \Gamma_{Ni}^{-1} \cdot c^{-1}$	Селективность по C_4H_8 , % мол.
	1,5	78	47
	10	200	94
	400	2055	98

Изученные катализаторы показали высокую эффективность в процессах очистки мономеров от примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов (табл. 2-4). Отсутствие активности в гидрировании бензольного кольца было использовано для селективного восстановления заместителей различной природы. Исследованы каталитические свойства катализаторов Ni-нитевидный углерод в реакциях гидрирования ароматических соединений: бензол, бензилцианид, бензофенон и нитробензол (схема).

Таблица 1. Очистка этилена от примесей ацетилена (% мол.).

Образец	T, °C	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆
исх. смесь		0,025	—
2,5% Ni	140	0,0003	—
2,6% вес. Ni _{0,8} Cu _{0,2}	100	0,002	—
	120	0,0001	—
5,2% Ni _{0,86} V _{0,14}	90	0,0001	—

Таблица 2. Очистка бутенов от примесей бутадиена (% мол.).

Образец	T, °C	C ₄ H ₆	C ₄ H ₁₀
исх. смесь		1,05	11,3
0,25% Ni _{0,9} Cu _{0,1}	150	<0,003	11,2
6,3% Fe	200	<0,003	11,2

Таблица 3. Очистка бутен-бутадиеновой смеси от примесей ацетиленовых углеводородов (% мол.).

Образец	T, °C	Σ C≡C	C ₄ H ₆
исх. смесь		0,23	43,6
0,25% вес. Ni _{0,9} Cu _{0,1}	100	<0,003	42,3
2,6% вес. Ni _{0,8} Cu _{0,2}	75	<0,003	43,8
5,5% вес. Ni _{0,9} Cu _{0,1}	30	<0,003	44,5
6% вес. Ni _{0,93} Pd _{0,07}	80	<0,003	43,2
6,3% Fe	160	<0,003	43,6

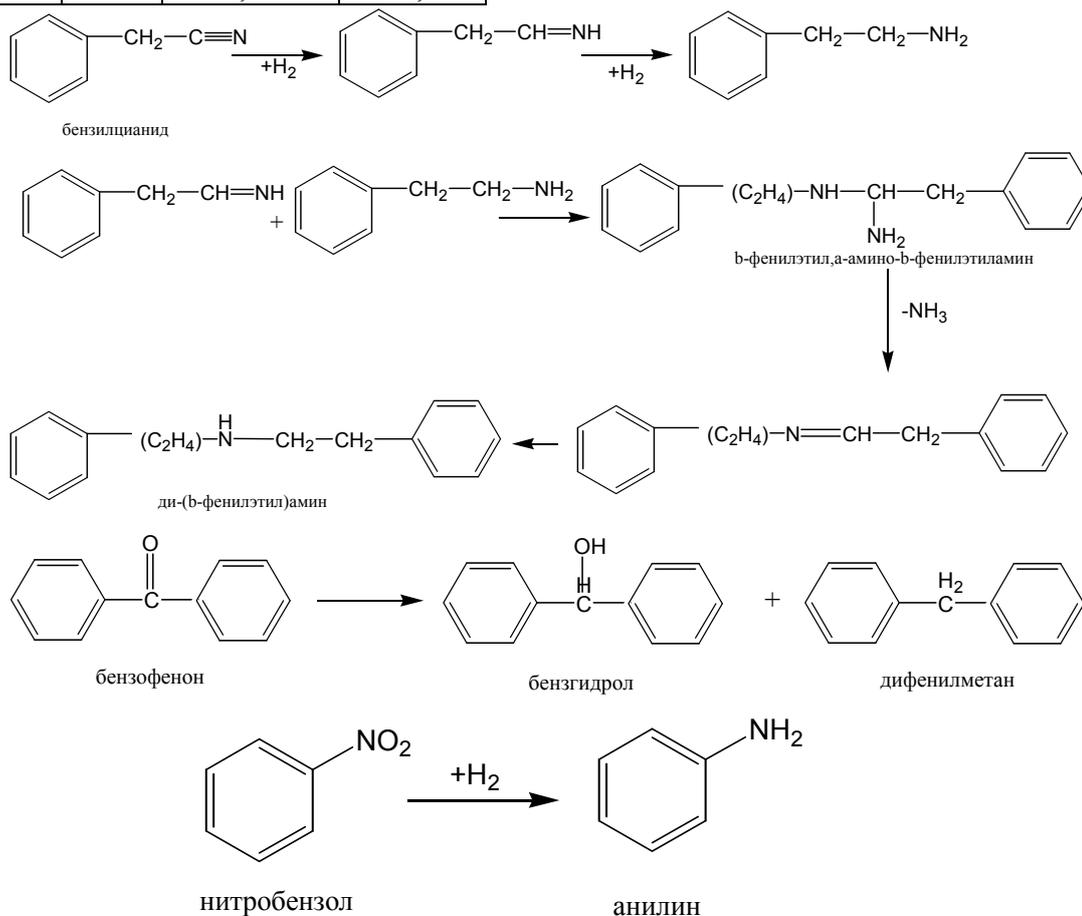


Схема реакций селективного гидрирования заместителей бензольного кольца

Изучение реакций каталитического гидрирования и гидродехлорирования на наноразмерных никелевых катализаторах

Антон А. ПЕРИСТЫЙ, Наталья Е. КАВАЛЕРСКАЯ, Дарья А. ПИЧУГИНА,

Екатерина С. ЛОКТЕВА, Елена В. ГОЛУБИНА, Валерий В. ЛУНИН

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

anton5111989@yandex.ru

Известно, что примеси соединений с тройной связью в этиленовых мономерах вызывают необратимое отравление металлоценовых катализаторов полимеризации. Один из наиболее перспективных способов решения этой проблемы – селективное гидрирование тройной связи до двойной в присутствии нанесенных металлосодержащих катализаторов. Наибольшее распространение получили палладиевые катализаторы, но, в связи с их дороговизной, актуальна задача замены благородного металла на более дешевый никель. Можно ожидать, что никель проявит заметную активность также в реакции гидродехлорирования, представляющей наиболее безопасный метод утилизации хлорорганических соединений. Ключевой стадией этих процессов является адсорбция реагентов, включая водород, на поверхности металла. Также, важно учитывать зарядовое состояние металла, непосредственно влияющее на механизм и скорость адсорбции.

В работе исследовали свойства катализаторов с содержанием 6% Ni на γ -Al₂O₃, немодифицированном и модифицированном солями гетерополиоксидов K₄SiW₁₂O₄₀ (ГПС(W)) и K₄SiMo₆W₆O₄₀ (ГПС(W, Mo)) (модифицированные образцы любезно предоставлены М.Д. Навалихиной, ОИВТ РАН). Во всех трех образцах никель оказался равномерно распределенным по поверхности катализатора, что подтверждено данными СЭМ с энерго-дисперсионным анализом.

На основании данных ТПВ установлено, что в модифицированных ГПС катализаторах связь металла с поверхностью носителя более слабая. В реакции газофазного гидрирования фенилацетилена при температурах 100 – 250 °С в импульсном режиме наибольшая селективность по стиролу (78% при конверсии 14%) достигнута на катализаторе, модифицированном ГПС(W). Активность этого катализатора в реакции газофазного гидродехлорирования хлорбензола в проточном реакторе при

температурах 100 – 350 °С выше по сравнению с немодифицированным 6%Ni/Al₂O₃. Модифицирование ГПС(W) приводит к более сильному увеличению каталитической активности по сравнению с ГПС(W, Mo).

Для изучения адсорбционных характеристик никеля и влияния на них зарядового состояния металла проведено квантово-химическое моделирование кластера Ni₇ методом DFT с помощью программы ПРИРОДА. Кроме того, расчетным методом изучено взаимодействие молекул субстрата с атомом никеля и кластером Ni₇. Показано, что взаимодействие как хлорбензола, так и фенилацетилена с незаряженным атомом никеля энергетически более выгодно по сравнению с заряженным. Адсорбция хлорбензола и фенилацетилена на кластере Ni₇, представляющем собой пентагональную бипирамиду, происходит сходным образом: молекула субстрата координируется бензольным кольцом по одному атому никеля, находящемуся на ребре пирамиды, и заместителем по соседнему.

Тот факт, что адсорбция субстрата происходит на ребре кластера Ni₇, свидетельствует о сильном влиянии размера частиц никеля на скорость реакций гидрирования и гидродехлорирования. Это хорошо согласуется с увеличением дисперсности никеля при модифицировании катализатора солями гетерополикислот, приводящим к увеличению активности катализаторов в исследуемых процессах и селективности гидрирования фенилацетилена до стирола.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-03-00372), Министерства образования и науки РФ (гос. контракт 02.740.11.0026 от 15.06.2009 г.) и Программы поддержки молодых ученых Президента РФ (грант МК-158.2010.3).

Catalytic Conversion of Aliphatic Alcohol on Ni Nanoclusters

E.A. GUSEYNOVA, K.Yu. ADJAMOV

Azerbaijan State Oil Academy, Baku Azerbaijan

elvira_huseynova@mail.ru

In connection with the production of new nano material and improvement of nanotechnology the interest to the study of small size atomic clusters vastly increases. As known, metallic nanoclusters can have particularities, not observed in conventional crystalline samples. So, when turning from three-dimensional to nanoparticles mechanical and magnetic characteristics, adsorption capacity and catalytic activity vastly change. Mostly, this concerns metallic clusters with complicated multipartial character of bonding between atoms.

The study of the structural changes in low-dimensional systems has attracted large attention of the researchers but, in spite of this, full clarity in understanding the process of the formation of a crystalline phase is not observed. For the first time, in the condition of the reaction of dehydrogenation of aliphatic alcohol the fractal structure of the borders of active nanoclusters of Ni is discovered, which are formed on the surfaces of industrial nickel-kieselghur catalyst. The application of this catalyst in the reactions of the syntheses of ketones from isopropyl and secondary butyl alcohols is characterized by high activity and selectivity.

To achieve reliable information about the structure of the external surface and interfacial layers with permit on the depth and on the square area in nanometer range sizes, studies were conducted on a raster electronic microscope (REM) Philips 515 with the energy of the primary electronic beam 30 kV; the phase composition of samples before and after the catalytic experiments were studied by the method of X-rays analysis on X-rays-canopy diffract-meter DRON-2; the thermal analysis of samples was carried out on the apparatus Derivatograph Q 1050; the analyses of feedstocks, fluid and gaseous products were carried out chromatographically. Typical REM images of catalyst samples of clusters have allowed to define that before the catalytic experiments, the source sample has a typical structure of the metallic smooth chipped system, being an aggregate of agglomerates of the irregular shape, up to several tens of microns. The morphology of the sample participating in the reaction of dehydrogenation of isopropyl and secondary butyl alcohols is accompanied by considerable development of the surface under the influence of the reaction media and the formation of nano-sized centers. On the surfaces of newly formed agglomerates, visible germs of a new

phase are observed, which, considering data of X-rays analysis, possibly refer to carbon deposits on surfaces, formed in thermodynamically favorable conditions for the process of alcohol dehydrogenation. The formation of surface carbon compounds likely lead to the destruction of large Ni agglomerates, so-called "carbide - cracking", and eventually, to formation of nanoclusters of nickel.

The suggestions on the formation of active Ni nanoclusters and the new phase of carbon on surfaces of nickel-kieselghur catalyst, participating in the conversion reaction of the isopropyl alcohol, is confirmed by XRD. The position of the main peaks indicates that the emerging phase of the porous covering is X-ray amorphous. A common feature of samples is the presence of peaks of such compounds as SiO₂ - silica O, Fe₃O₄, as well as the presence of the structures of spinal type - (Ni⁺[Ni²⁺O]). However, X-ray diffraction studies showed that after contact of the catalyst with the reaction medium, changes in the catalyst phase composition take place. According to X-rays analysis data, after the catalytic experiments the samples are characterized by an increase in the intensities of reflections characteristic of Ni, which may be due to partial restoration of the surface from oxide to metallic nickel.

The obvious nature of the change of values of magnetic susceptibility and magnetic moment on the basis of previous magnetic measurements of samples corresponds to the octahedral or tetrahedral structure of the nickel clusters. However, considering its paramagnetic nature, that process seems likely where in the oxide reduction process the reconstruction of surface tetrahedral carcass of nickel clusters into the octahedral. One occurs thereby, the formed a mixture of substances contains nickel both octahedral and tetrahedral positions, but nickel restored under influence of the hydrogen, is embedded in the position of iron in the ferrite structure, forming a solid solution of spinal type structure based on NiO.

It has been established that clusters formed under the influence of the reaction medium have a fractal structure with dimension of 7nm. Most brightly fractal nature of the studied objects is revealed in the process of the formation of the new phase germs. The formation of fractal nanoclusters of Ni is explained on the basis of the model, taking into account the evolution of the formation of globules of the amorphous carrier, depending on the conditions of the synthesis, which may have different sizes and different densities of packing. The heterogeneous nature of clusters, when of nickel atoms are present in two states; i.e. when some of the atoms are in the metallic state, whereas a part of the atoms are on the surface of the clusters chemically bonded with oxygen, appears to play a significant role in the formation of catalytically active nanoclusters of spinal type based on Ni⁺[Ni²⁺O] on the surface of nickel-kieselghur catalyst.

Окси-углекислотная конверсия метана на структурированных NiO/Al₂O₃/кордиерит катализаторах

С.А. СОЛОВЬЕВ, Е.В. ГУБАРЕНИ

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина
soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua*

Процесс окси-углекислотной конверсии метана является синергетической комбинацией CO₂-риформинга и парциального окисления метана на одном катализаторе в режиме, близком к автотермичному. Указанный процесс может быть перспективным для промышленного получения водорода, синтеза-газа с заданным соотношением H₂/CO в технологиях «газ-в-жидкость» (GTL), а также утилизации парниковых газов.

В качестве катализаторов окси-углекислотной конверсии метана использовали композиции Ni-Me_xO_y/γ-Al₂O₃, нанесенные на керамические блочные матрицы сотовой структуры из кордиерита с применением золь-гель технологий, которые сочетают термическую стабильность и высокую активность в реакциях углекислотной конверсии и парциального окисления метана. Показано, что в процессе синтеза катализатора на стадии термической обработки имеет место образование шпинели NiAl₂O₄, при восстановлении которой образуются частицы мелкодисперсного металлического никеля, стабилизированные в матрице Al₂O₃. Полученные таким образом нанокompозитные никельсодержащие катализаторы характеризуются высокой активностью и повышенной устойчивостью к зауглероживанию в процессе углекислотной конверсии метана, поскольку обеспечивают необходимое соотношение между скоростями разложения CH₄ на металлическом никеле и диссоциации CO₂ на границе металл-оксид.

Показано, что снижение содержания активного компонента от 11,0 % до 1,8 % приводит лишь к незначительному уменьшению активности структурированного Ni-Al₂O₃ катализатора.

Регулирование кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств поверхности осуществляли путем модифицирования каталитической композиций Ni/γ-Al₂O₃ слабоосновными оксидными системами с невысоким редокс-потенциалом (Me_xO_y=CeO₂, La₂O₃ и др.). Это обеспечивает увеличение скорости взаимодействия углеродных фрагментов с активированными формами поверхностного кислорода, который

имеет высокую диффузную подвижность, а также кислорода кристаллической решетки, что позволяет избежать накопления углеродных отложений на поверхности катализаторов. Кроме того, указанные оксиды увеличивают стабильность работы катализатора в присутствии кислорода, тогда как никель-алюминиевый катализатор без указанных модифицирующих добавок не активен в процессе окси-углекислотной конверсии метана вследствие окисления металлического никеля до NiO.

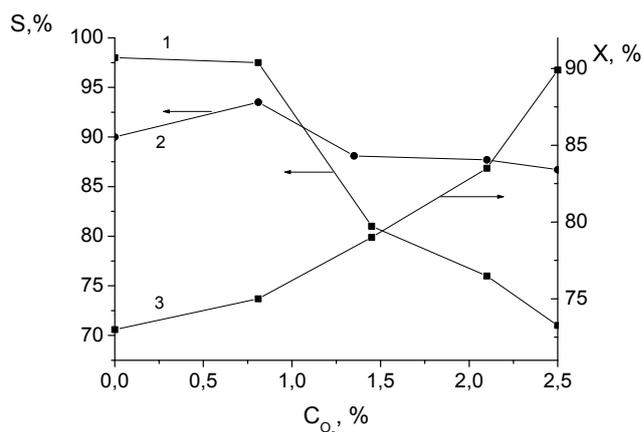


Рис. Влияние концентрации O_2 на активность и селективность катализатора (1,8% NiO+2,2% Al_2O_3 +0,6% La_2O_3)/кордиерит в процессе углекислотной конверсии метана:
1 – селективность по CO; 2 – селективность по H_2 ;
3 – конверсия CH_4 $T=560$ С.

Установлено, что наибольшей активностью и стабильностью в процессе окси-углекислотной конверсии метана характеризуется никель-алюминиевый катализатор, модифицированный добавкой La_2O_3 . Введение кислорода в реакционную газовую смесь приводит к увеличению конверсии метана в изотермических условиях при практически неизменной селективности процесса по водороду (см.рис.). В присутствии O_2 не происходит дезактивации

катализатора, что позволяет варьировать соотношением $O_2:CH_4$ для получения синтез-газа различного состава.

Добавка CeO_2 в составе Ni/ γ - Al_2O_3 катализатора понижает вклад реакции водяного сдвига и за счет этого увеличивается селективность процесса по CO.

Таким образом, за счет использования структурированного носителя можно снизить содержание активного компонента в составе катализаторов окислительной конверсии метана без уменьшения их активности. Вторичный носитель Al_2O_3 увеличивает активность катализаторов с одинаковым содержанием NiO. В присутствии катализатора NiO/ La_2O_3 / Al_2O_3 процесс можно интенсифицировать путем введения в реакционную газовую смесь кислорода, что приводит к снижению температур достижения высоких конверсий и не влияет на селективность по водороду.

Metal Complex Catalysts Based on Aluminum Chloride for Low-Temperature Conversion of Alkanes

Marina I. SHILINA^a, Olga V. UDALOVA^b

^a*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^b*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia*

mish@kinet.chem.msu.ru

Novel approach to preparation and investigation of the metal complex catalysts stabilized in thin paraffin films or on a surface of supports is developed. The technique is based on co-condensation of vapors of the catalyst components in vacuum in a temperature interval 80-150K. The offered method provides an opportunity of the directed formation and structural arrangement of the active catalytic complexes of the set structure which is not formed in usual conditions with the use of traditional synthesis methods. The catalyst structures and dynamics of their formation are supervised in situ by spectral (FTIR, UV/vis) methods.

The created nanostructured composites are capable to accomplish catalytic conversion of high paraffins in mild conditions (170-230 K) in not investigated earlier direction. In the presence of traditional catalytic systems, including aluminum chloride, the basic direction of high alkane conversion is cracking. On the contrary the nontrivial way of paraffin transformation results in creation of a normal alkane containing one carbon atom less or more (methathesys reaction) and products of isomerization are detected by the action of new bimetallic complexes [1]. Controlled immobilization of the complexes of aluminum chloride with the chlorides of transitional metals on the supports (silica, aluminum silicates) also results in obtaining of active catalysts of the alkane conversion at 300-400K. The isomerization becomes the main direction of hydrocarbon transformations.

On the basis of detected structure of the catalysts it is suggested that forming of nanostructured complexes with coordinatively unsaturated transitional metal (II) ion by aluminum chloride is responsible for activation and unusual routes of alkane conversion [2,3].

This work was supported by RFBR (08-03-00171a).

References:

- [1] M.I. Shilina, R.V. Bakharev, V.V. Smirnov, Dokl. Phys. Chem. **2005**, *401*, 63.
- [2] M.I. Shilina, R.V. Bakharev, V.V. Smirnov, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., **2008**, 2251
- [3] M.I. Shilina, V.V. Smirnov, R.V. Bakharev, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., **2009**, 660

Получение водорода и углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородных газов

Сергей А. СИНИЦИН, Юрий В. ГАВРИЛОВ, Алексей С. МАКАРОВ,

Леонид З. БОГОД

ООО «Инженерно-технический центр «ТЕХПРОЕКТ», Москва, Россия

sergeysinit@rambler.ru

Известно, что эффективность процесса каталитического пиролиза углеводородов определяется составом катализатора, температурой процесса, составом сырья и его расходом, конструктивными особенностями реактора, в том числе такими, как способ движения катализатора. В качестве катализаторов пиролиза углеводородных газов ООО «ИТЦ «ТЕХПРОЕКТ» разработаны оксидные системы $Fe_2O_3 - Co_2O_3 - Al_2O_3$ и $Fe_2O_3 - Al_2O_3$ различного состава, приготовленные методом сжигания [1, 2, 3].

Особенностью предлагаемого варианта каталитического пиролиза углеводородов является совмещение двух процессов – получения водорода и углеродных нанопродуктов с их высоким удельным выходом [4, 5]. Созданная нами пилотная установка предназначена для каталитического пиролиза углеводородов (метан, пропан-бутановая смесь) с целью получения водорода и одновременно углеродных наноматериалов (нанотрубок или нановолокон), оценки технологических параметров процесса – выбора температур процесса пиролиза, определения концентрации водорода в газообразных продуктах пиролиза и производительности катализатора по водороду, оценки расходов углеводородного сырья.

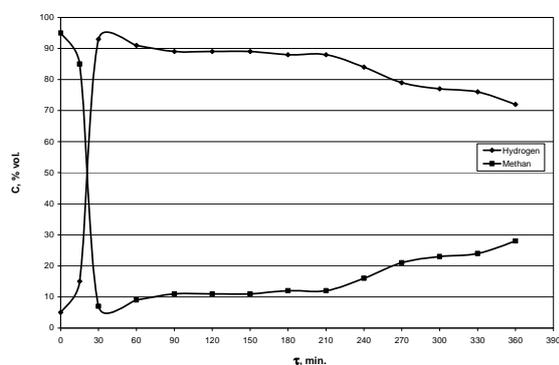


Рис. 1. Состав газообразных продуктов каталитического пиролиза метана.
Температура – 700°C.
Катализатор Fe – Co – Al₂O₃.

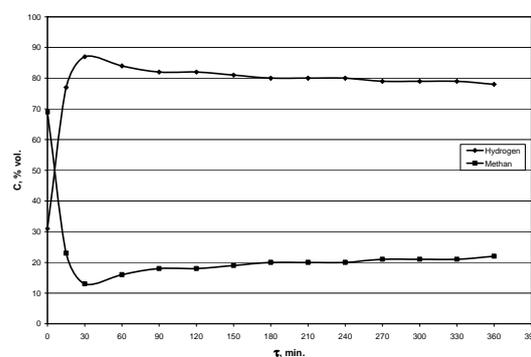


Рис. 2. Состав газообразных продуктов каталитического пиролиза метана.
Температура – 700°C.
Катализатор Fe – Al₂O₃.

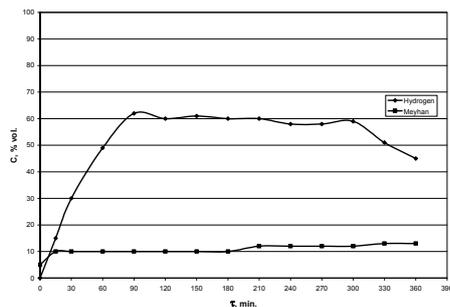


Рис. 3.

Рис. 3. Состав газообразных продуктов каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси. Температура – 700°C. Катализатор Fe – Co – Al₂O₃.

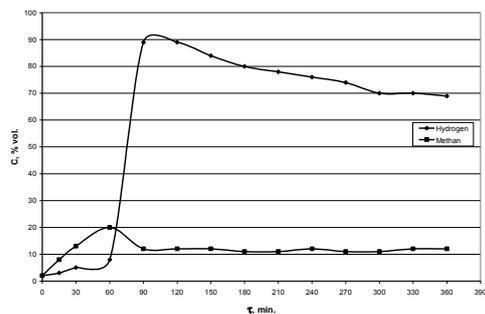


Рис. 4.

Рис. 4. Состав газообразных продуктов каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси. Температура – 700°C. Катализатор Fe – Al₂O₃.

Проведенные на установке эксперименты позволяют сделать следующие выводы:

1. Пиролиз метана и пропан-бутановой смеси позволяет получать газообразные продукты пиролиза, содержащие 75–80% об. водорода, при этом их концентрация стабильна во времени в течение 4–6 ч.
2. Температура пиролиза метана и пропан-бутановой смеси составляет 680–700°C и 590–600°C соответственно.
3. Увеличение расхода углеводорода приводит к росту концентрации водорода в продуктах пиролиза, однако при этом в результате накопления углерода увеличивается гидравлическое сопротивление и уменьшается время работы реактора. Расчетная производительность пилотной установки по чистому водороду до составляет 1 м³/ч.

Литература:

- [1] Kingsley J.J., Patil K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine alumina and related oxide materials. Mater. Lett. 1988, 6, 427.
- [2] Zhang Y., Stangle G.C. Preparation of fine multi-component oxide ceramic particle-powder by a combustion synthesis process. J. Mater. Res. 1994, 9, 1997., Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update. Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci. 2002, 6, 507.
- [3] Takenaka S., Serizawa M., Otsuka K. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition // J. Catal. - 2004. V. 222. -P.520-531.
- [4] Chouldhary T.V., Goodman D.W. CO-free fuel processing for fuel cell applications. // Catalysis Today, N77, 2002, p. 65-78.
- [5] Wang Y., Shah N., Huffman G.P. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructures by decomposition of propane and cyclohexane over alumina supported binary catalysts. // Catalysis Today, 2005, N99, p. 359-364.

Применение фрактального подхода для анализа кинетических закономерностей процессов гидрирования на нанофазных катализаторах

А.И. ТРИПОЛЬСКИЙ

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина
atripolski@gmail.com*

Разработан теоретический подход, позволяющий учесть влияние распределения наночастиц активного компонента катализатора по размерам выраженной количественно с помощью фрактальной размерности D_F на константу скорости лимитирующей стадии процесса.

Нанесенные катализаторы представляют собой наночастицы активного компонента нанесенные на инертный носитель с развитой внутренней поверхностью. Такие частицы случайным образом распределены на поверхности инертного носителя и их распределение по размерам обладает свойством самоподобия. Тогда фрактальная размерность такой дисперсной системы будет определяться следующим выражением [1]:

$$D_F = \left(1 - \frac{r_0^{D_F-2}}{r_m^{D_F-3} d} \right)^{-1} \quad (1)$$

где r_0 – линейный размер молекулы адсорбата («щупа») с помощью которой экспериментально определялась величина удельной активной поверхности частиц активного компонента, r_m , d – наиболее вероятный и средний размер наночасти активного компонента в катализаторе соответственно.

В случае, когда катализатор представляет собой дисперсную систему, которая состоит из частичек активного компонента в различной степени агрегации, истинная площадь поверхности такого катализатора может быть выражена следующим уравнением:

$$S(r) = S_0 \left(\frac{R}{r_0} \right)^{2-D_F} \quad (2)$$

где S_0 – экспериментально определенная величина площади поверхности, R - характерный размер активизированного комплекса. В рамках фрактального подхода взаимосвязь между предэкспоненциальным множителем константы скорости и фрактальной размерностью будет определяться следующим отношением:

$$\ln k_0 = \ln k_{0R} + (D_F - 2) \ln \left(\frac{r_0}{R} \right) \quad (3)$$

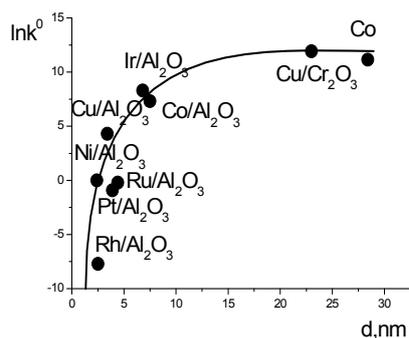
ОР₁₀-II-12

Это уравнение показывает уменьшение предэкспоненциального множителя константы скорости с увеличением фрактальной размерности D_F .

На основании фрактального подхода [1] нами было получена следующая зависимость между предэкспоненциальным множителем константы скорости и фрактальной размерностью нанесенного катализатора:

$$\ln k_0 = A - BD_F = A - B \left(1 - \left(\frac{r_0}{r_m} \right)^{D_F - 2} \cdot \frac{r_m}{d} \right)^{-1} \quad (4)$$

Где, $A = \ln k_{0R} + 2 \ln \left(\frac{R}{r_0} \right)$, $B = \ln \left(\frac{R}{r_0} \right)$, k_{0R} – предэкспоненциальный множитель константы скорости, k_{0R} – истинная величина предэкспоненциального множителя. Это уравнение характеризует зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от размера частиц активного компонента. Предэкспоненциальный множитель должен увеличиться



с ростом среднего размера частиц активного компонента d , что графически выражается кривыми с насыщением. Фактически, такие зависимости часто наблюдаются, например, в реакциях гидрирования ацетона [2], моно- и диоксида углерода [3, 4]. На рисунке представлены экспериментальные и теоретические (ур. 1) зависимости между предэкспоненциальным множителем и средним

размером частиц металла в реакции гидрирования ацетона.

Таким образом, использование фрактальной геометрии для описания структуры нанесенных катализаторов, позволяет интерпретировать и количественно описывать часто наблюдаемые зависимости каталитической активности от размера активного компонента.

[1] Трипольский А.И., Стрижак П.Е. // Теорет. и эксперим. химия, 2007, т.43, №2, с.102.

[2] Павленко Н.В., Трипольский А.И., Голодец Г.И.//Теорет. и эксперим. химия, 1986, №26, С.698-706.

[3] Павленко Н.В., Голодец Г.И.//Нефтепереработка и нефтехимия, 1990, №39, с.12.

[4] Трипольский А.И., Павленко Н.В., Одноволик В.И.//Теорет. и эксперим. химия, 1996, №3, Т.32, с.134.

Получение висмута и его соединений нанодисперсного диапазона для катализаторов

Юрий М. ЮХИН, Борис П. ТОЛОЧКО

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

yukhin@solid.nsc.ru

Гетерогенный катализ – одна из наиболее важных и широко распространенных областей применения висмутовых материалов. Висмутсодержащие оксидные катализаторы на основе оксида висмута и оксидов молибдена или олова, меди, железа, титана, германия нашли широкое применение в процессах окисления пропилена до акреолина, окислительного аммонолиза пропана в акрилонитрил, для синтеза ненасыщенных альдегидов окислением олефинов [1, 2]. Оксохлориды и фосфат висмута используются в качестве катализаторов окислительного сочетания метана, а также окислительной дегидрогенизации этана с образованием этена. Карбоксилаты висмута предложено использовать в процессах окисления эпоксидов и α -гидроксикетонов.

Показано, что порошки металлического висмута сферической формы с размером частиц 0,05-0,5 мкм могут быть получены в результате восстановления соединений висмута в бензиловом спирте при 170-200 °С, либо в результате нагревания висмута до температуры 1200-1600 °С потоком электронов мощностью 4-10 кВт на 1 см² с последующим охлаждением паров висмута в потоке инертного газа. В результате прокаливании порошкообразного висмута при 200 °С получена модификация β - Bi_2O_3 , представляющая собой тетрагонально искажённую флюоритовую структуру с кислородными вакансиями, механическая смесь которой с оксидом молибдена MoO_3 проявляет высокую активность и селективность в реакции окисления пропилена в акролеин [3].

Показано, что обработка оксогидроксонитрата висмута растворами солей молибдена или олова, меди, железа, титана, германия, фосфора позволяет получать смешанные висмутсодержащие оксидные материалы для приготовления катализаторов, а в случае щелочной дегидратации – получать оксид висмута, промотированный литием, натрием или калием, обладающий повышенной активностью в реакции окислительной димеризации метана.

ОР₁₀-II-13

Показана возможность осаждения на поверхности висмутовых микросфер наноразмерных частиц золота, платины, серебра, а также оксохлорида или оксонитрата висмута, осуществляемая в результате обработки порошкообразного висмута растворами солей соответствующих металлов. Установлено, что окисление модифицированных наночастицами благородных металлов висмутовых микросфер позволяет получать композиции оксид висмута – наночастицы благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ag). Можно полагать, что капсулированные в оболочки микросферы висмута или его оксида, состоящие из наноразмерных частиц золота, платины, палладия или серебра, могут найти практическое применение в процессах катализа.

Литература:

[1] Mamedov, E. *Catal. Rev. Sci. and Eng.*, **1994**, 36 (1), 1.

[2] Weng, L.; Delmon, B. *Appl. Catalysis A: General*, **1992**, 81, 141.

[3] Романов, А.Н.; Шашкин, Д.П.; Хаула, Е.В. *Журн. неорг. химии*, **2000**, 45 (4), 570.

Variable Temperature IR Spectroscopy in the Studies of Oxide Catalysts

Alexey A. TSYGANENKO

V.A. Fock Institute of Physics, St.Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

tsyg@photonics.phys.spbu.ru

The development of technique for the low-temperature spectral measurements, cell constructions, peculiarities of spectral studies of scattering samples, as well as the problems of emittance or back radiation of heated or cooled samples are considered.

The strength of surface sites is affected by lateral interactions between the adsorbed species¹, which modify the catalytic properties of solids. On oxides, static repulsive interaction can stop adsorption when only a part of sites are occupied, while the dynamic interaction shifts the bands of test molecules, thus distorting the data on surface acidity. Dynamic interaction leads to the delocalization of vibrations and influence the life time of excitation, which could be estimated from the temperature dependence of the bandwidth² or measured directly by time-resolved spectroscopy methods³.

Co-adsorption of acidic and basic molecules leads to mutual enhancement of adsorption. This can be revealed, when in the presence of SO₂, NO₂, or H₂S, protonation of such bases as NH₃, pyridine or 2,5-dimethylpyridine (DMP) occurs on silanol groups that never manifest any Brønsted acidity with these bases at normal conditions⁴. The effect suggests a new explanation of the promoting action of the above gases in the reactions catalyzed by Brønsted sites⁵. Besides the above effect of induced Brønsted acidity, induced basicity in the presence of adsorbed bases has also been detected spectroscopically⁶.

Spectroscopy at low and variable temperatures enable us to broaden the number of test molecules for acid sites and besides ammonia, pyridine and nitriles, to use CO, NO, H₂ or other molecules that do not adsorb at 300 K⁷. Low-temperature adsorption of weak CH proton-donating molecules such as⁸ CHF₃, acetylene and its derivatives⁹, enables one to characterize semi-quantitatively the basicity of surface electron-donating sites.

Recently it was shown that some diatomics, such as CO, reveal linkage isomerism and form with the cations or OH-groups in zeolites, besides the usual C-bonded complex with the frequency shifted to higher wavenumbers, the energetically unfavorable O-bonded species with the frequency lowered with respect to gas phase¹⁰. The latter species coexists in the thermodynamic equilibrium with the C-bonded form and has negligible concentration at liquid nitrogen temperature. Having the energy considerably higher, this form of adsorption can be considered as an activated state, which can play a role of intermediate in catalytic reactions. Surface isomeric states were established for some other adsorbed species, such as

OP₁₀-II-14

cyanide ion CN⁻ produced by HCN dissociation¹¹. The existence of linkage isomerism can be explained by a simple electrostatic model, which takes into account the interaction of molecular quadrupole with the cations¹². Besides the linear configurations with positively charged sites, the model predicts formation of side-on complexes of CO and N₂ with surface anions, in agreement with a lot of experimental results¹³. Strong interaction of CO with the most basic oxygen sites of CaO, MgO, CeO₂, La₂O₃ and some other basic oxides leads finally to the formation of ‘carbonite’ CO₂²⁻ ion¹⁴, which can be considered as an ultimate case of side-on interaction with surface oxygen ion. Such amphipathic affinity of CO both to cations and anions implies that charged tests, such as CN⁻ or NO⁺ ions could be preferable for separate testing of surface acidity or basicity.

Spectra evolution with temperature provides information on the chain of reactant transformations and clarifies the mechanism of catalytic processes. This could be illustrated by surface ozone reactions¹⁵, CO or thiophene isotopic scrambling over activated CaO¹⁶, which occur below 200 K on the same basic sites that account for ‘carbonite’ formation.

Quantitative spectral analysis of surface adsorption sites is not possible without the knowledge of absorption coefficients of test molecules. Both quantum chemical calculations and electrostatic approach predict the correlation between the frequency shifts on adsorption, ionic radii of the cations and the integrated absorption coefficients. Recent data on CO adsorption on ionic surfaces¹⁷ are in a fair agreement with the theory.

Acknowledgements. The work was supported by RFFI, grant 06-03-32836a and by the Federal Agency of Science and Innovations, contract No. 02.740.11.0214.

References:

- [1] Tsyganenko, A.A.; Denisenko, L.A.; Zverev, S.M.; Filimonov, V.N. *J.Catalysis* **1985**, *94*, 10.
- [2] Pavlov, A.Yu.; Tsyganenko, A.A. *Opt. Spectroscopy*, **1994**, *77*, 21.
- [3] Onda, K., et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 11456.
- [4] Tsyganenko, A.A. et al. *Catal. Letters*, **2000**, *70*, 159.
- [5] Otsuka, K.; Takizawa, Y.; Morikawa, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. **1981**, *77*, 81.
- [6] Storozheva, E.N.; Sekushin, V.N.; Tsyganenko, A.A. *Catal. Letters*, **2006**, *107*, 185.
- [7] Rodionova, T.A.; Tsyganenko, A.A.; Filimonov, V.N. *Adsorbtsiya i adsorbenty*, **1982**, *10*, 33.
- [8] Zakharov, N.V.; et al. *13th Intern. Congress Catal., Paris*, **2004**. Abstracts. Part 1. 217.
- [9] Ivanov, A.V.; Koklin, A.E.; Uvarova, E.B.; Kustov, L.M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 4718.
- [10] Tsyganenko, A.A.; Storozhev, P.Yu.; Otero Areán, C. *Kinet. Catalysis*, **2004**, *45*, 530.
- [11] A.I. Chizhik, A.M. Chizhik, A.A. Tsyganenko, *PCCP*, **2010**, *21*, 000.
- [12] Tsyganenko, A.A.; Kondratieva, E.V.; Yanko, V.S.; Storozhev, P.Yu. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2358.
- [13] Yamazaki, T.; Watanuki, I.; Ozawa, S.; Ogino, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **1988**, *61*, 1039.
- [14] Babaeva, M.A.; Bystrov, D.S.; Kovalgin, A.Yu.; Tsyganenko, A.A. *J. Catal.* **1990**, *123*, 396.
- [15] Manoilova, O.V.; Lavalley, J.-C.; Tsyganenko, N.M.; Tsyganenko, A.A. *Langmuir*, **1998**, *14*, 5813.
- [16] Tsyganenko, A.A.; Can, F.; Maugé, F.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 8578.
- [17] Kondratieva, E.V.; Manoilova, O.V.; Tsyganenko, A.A. *Kinet. Catalysis*, **2008**, *49*, 451.

**Выбор оптимального состава алюмооксидного носителя Pd-Al₂O₃
катализатора гидрирования пиробензина**

И.Ф. ХАЛИЛОВ^a, А.А. ЛАМБЕРОВ^b, И.Р. ИЛЬЯСОВ^b, А.Ш. БИКМУРЗИН^a,

И.Ф. НАЗМИЕВА^a, А.И. ЛАСКИН^b

^aОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск, Россия

^bКазанский государственный университет, Казань, Россия

Inasnk@rambler.ru

На сегодняшний день предъявляются достаточно жёсткие требования к содержанию диеновых и винилароматических углеводородов в пиробензине, используемого для получения бензола. Наиболее распространенным методом очистки пиробензина от примесей диеновых и винилароматических углеводородов является их селективное гидрирование, преимущества которого состоят в низкой энергоёмкости, отсутствии сточных вод, громоздкого оборудования [1]. Условия проведения процесса (низкая температура, среднее давление) определяют применение достаточно активных катализаторов, таких как нанесённые на оксид палладиевые каталитические системы [2]. Однако они обладают существенным недостатком – быстрой дезактивацией вследствие протекания побочных каталитических реакций олигомеризации непредельных соединений на кислотно-основных центрах оксида алюминия [3], которые определяют структуру, длину олигомерной цепи, количество и скорость накопления углеводородных отложений на поверхности катализатора, обуславливая устойчивость его работы, межрегенерационный период и общий срок эксплуатации. Образующиеся олигомеры дезактивируют катализатор, снижая его активность и межрегенерационный период работы.

Целью данной работы являлось исследование влияния текстурных и кислотно-основных свойств оксидов алюминия, модифицированных щелочными добавками на протекание побочных реакций олигомеризации и стабильность работы Pd-Al₂O₃ катализаторов гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов.

Для оптимизации химического состава катализаторов селективного гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в составе пиробензина изучено влияние кислотно-основных и текстурных характеристик алюмооксидных носителей, модифицированных добавками соединения натрия, на активность каталитических

ОР₁₀-II-15

систем в реакциях гидрирования, олигомеризации непредельных соединений и стабильность их работы.

Установлено, что количество образующихся олигомерных соединений определяется общей концентрацией центров Льюиса с $Q_{CO} > 35$ кДж/моль и центров Бренстеда с $\nu_{OH} = 3688$ см⁻¹. Показано, что сильные апротонные центры с $Q_{CO} > 35$ кДж/моль определяют количество адсорбированных на поверхности носителя олигомерных соединений и обуславливают межрегенерационный период работы катализаторов. Кроме того, наличие в оксиде алюминия пор клиновидной или конической формы и распределение порометрического объема преимущественно в диапазоне пор 50-150 Å определяет диффузионные ограничения и в совокупности с высокой поверхностной концентрацией апротонных центров, обуславливают высокую скорость образования олигомеров и их адсорбцию на поверхности катализатора.

Определены требования к носителю катализаторов селективного гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов: высокотемпературные δ -Al₂O₃, обладающих низкой концентрацией сильных апротонных центров с $Q_{CO} > 35$ кДж/моль и характеризующихся преимущественным распределением порометрического объема в области пор диаметром > 150 Å и отсутствием конических и клиновидных пор. Использование данного носителя, модифицированного 0,5 % масс натрия, для синтеза катализатора с содержанием палладия 0,5 %, нанесённого из ацетилацетонатного комплекса, позволяет проводить исчерпывающие гидрирование диеновых и винилароматических углеводородов с высокой стабильной активностью и низким количеством образующихся продуктов уплотнения.

Литература:

- [1] Хренов Е.Г., Перминова Е.А., Фальков И.Г. // Тем. обзор. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1993. - 205 с.
- [2] Туркова Т.В., Кипнис М.А., Мотова О.Н. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. № 5. С. 15-17.
- [3] Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, 2001.

POSTER PRESENTATIONS

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

*Section I. Catalysts for the processes of petrochemistry and oil refining;
Physical and chemical aspects of catalytic processes
and catalysts in petrochemistry and oil refining*

*Section II. Nano-technologies in catalysis;
Environmental problems of catalysis*

*Секция I. Катализаторы процессов нефтехимии и нефтепереработки;
Физико-химические исследования каталитических процессов
и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки*

*Секция II. Нанотехнологии в катализе;
Экологические проблемы катализа*

PP-1 ÷ PP-83

Oxygenated Complexes of Transition Metals in Alkene Oxidation Reaction

M.M. AGAGUSEYNOVA, G.N. ABDULLAYEVA

Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan

Complex compounds of transition metals with organic ligands, binding molecular oxygen, have extremely important properties.

From the point of view of possibility to apply them as oxidizing agents in oxidation reactions of organic substances this type of complex compounds has prospects.

In animate nature the role of such oxygen complexes including ions of transition metals in their composition is fulfilled by enzymes. The search of new catalytic systems, which are models of enzymes capable to carry out substratum oxidation reactions in soft conditions and to form stable oxygen complexes with transition metals is highly actual.

The interest to activation of coordinated molecular oxygen is also stipulated by the opportunities of forming short-lived intermediates in homogeneous catalytic reactions of autooxidation. The investigations of reaction abilities of O_2 in oxygenized complex is of high importance in clarifying the reaction, mechanisms.

We have carried out extensive investigations of catalytic properties of 3d-transition metal chlorides in butene – 1 oxidation reaction by molecular oxygen with the aim of search of effective catalyst of reaction of butene-1 oxidation to methylethylketone.

It was found that they were effective catalysts of this reaction and formed stable complexes with molecular oxygen in intermediate stage.

Synthesized complexes of chlorides of transition metals with molecular oxygen were characterized by means of IR- and UV- spectroscopy methods.

By the measurement of amount of adsorbed oxygen by the solution of transition metal complexes, it was determined that the mole ratio of O_2 to the transition metal is 1:2.

Oxygen is not consumed for the alteration of the extent of transition metal oxidation and the obtained compound exists in the form of oxygen complex, in which the oxygen molecule is coordinated by transition metal.

Specific feature of this oxygen complex is that the coordinated oxygen does not split off and is not removed from the complex even when heated, i.e. adsorbed is irreversible. O_2 molecule is coordinated by through metal ion, substratum is polarized and activated as a result of electron transition, i.e. coordinated O_2 is activated.

PP-1

The formed methylethylketone is obtained by through of butene-1 oxidation due to linked oxygen, activated as a result of oxygen complex.

The realization of methylethylketone obtaining process by suggested method by means of interaction of coordinated with transition metals and hence activated butene and oxygen has a number of differences from existing ways of obtaining methylethylketone and a number of advantages which consist in that the process is realized in soft conditions (at atmospheric pressure and temperature 80°C) with high output and selectivity of final product.

In this case valences of transition metal ions do not change and water doesn't take part in forming methylethylketone.

As a result of carried out investigation the fact of essential activation of molecular oxygen and butene, due to their coordination by transition metals was determined.

Combined catalyst, allowing to carry out the reaction of butene oxidation to methylethylketone in soft conditions has been proposed.

Oxidation of C₆-C₇ Cycloolefins into Dicarboxylic Acids in the Presence of Phosphomolybdenum Systems Highly-Dispersed over AG-3 Coal

**Kh.M. ALIMARDANOV, N.I. GARIBOV, M.Y. ABDULLAYEVA, M.F. ABBASOV,
Y.A. ABBASOV, E.G. ISMAYILOV**

*Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan
azmea_nkpi@box.az; anipcp@dcacs.science.az*

Dicarboxylic acids are important monomers in production of synthetic fibers and plastics. They are also of interest as intermediates in synthesis of biologically active compounds and pharmacologic preparations.

In this report, results of oxidation of C₆-C₇ cycloolefinic hydrocarbons to corresponding dicarboxylic acids in liquid phase pseudohomogenous system using aqueous solution of H₂O₂ or its adduct with urea, are presented. Phosphomolybdenum and phosphormolibdenum - cobalt catalysts applied on AG-3 coal were used as catalyst.

The reaction was carried out at 60-90°C in thermostated glass reactor of stationary type provided with a mechanical mixer, thermometer and reflux condenser.

Catalysts were prepared by interaction of molybdenum blue and cobalt (II) bromide with powdery coal AG-3 with following treating the obtained system by 85% H₃PO₄.

In electronic spectra of absorption (ESA) for ethanol or acetone solution of MoO_nBr_m (where: n=1.2, m=2.3) the well - known absorption bands belonging to (MoO)⁺³ at 14200, 21100, 24100, 26500cm⁻¹ are observed.

In EPR spectra of these solutions signals characteristic for (MoO)⁺³ complexes were revealed. Content of (MoO)⁺³ ions in EPR and ESA changes in the presence of ortho-phosphoric acid. For these ions, a square-pyramidal structure with axial covalent bond Mo=O is characteristic. This structure of complexes remains also in case of application of their solutions on powdery AG-3.

Change of (MoO)⁺³ ions concentration can be conditioned by conversion of Mo⁵⁺ by the scheme: Mo⁵⁺ → Mo⁶⁺ + Mo⁴⁺

In the experiments cyclohexene, mix of 3- and 4-methycyclohexene and norbornene were used.

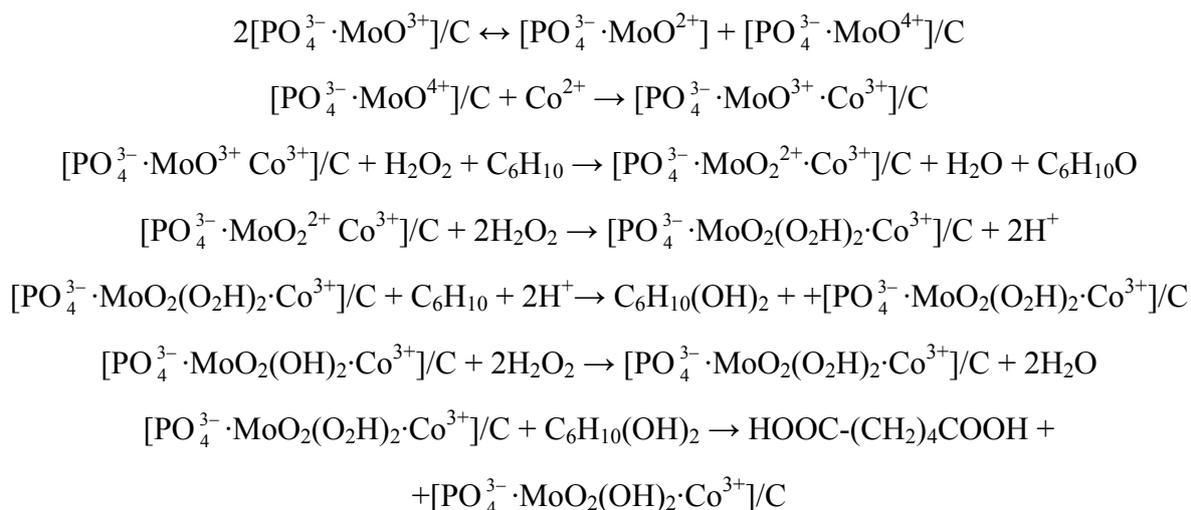
PP-2

Oxidation of cycloolefins to dicarboxylic acids proceeds by a complex scheme, through stages of oxygen transport from the formed peroxycomplex to substrate.

The primary product of the reaction here is epoxide, which then converts to the corresponding diatomic alcohol in acidic medium.

The main products of the reaction here is epoxide, which then converts to the corresponding biatomic alcohol in acidic medium.

The main products of the reaction, in the presence of the used catalytic systems with substrate:H₂O₂=1:2 molar ratio at moderate conditions, are respective diols and epoxides. Oxidation with splitting of double bond of cycloolefin molecule proceeds selectively in the presence of double-component Mo-Co-containing catalytic systems at intensity of stirring of reaction mass in the range of 500-600 rpm., H₂O₂:hydrocarbon molar ratio ≥ 4 and 70-80°C temperature. The highest yields of hexane-1,6(adipic) and 2-methylhexane-1,6(2-methyl-adipic) acids are achieved in the presence of catalytic system H₃PO₄ MoO_nBr_m CoBr₂.



Oxidation of bicyclo[2.2.1]-hept-2-ene (norbornene) under the abovementioned conditions proceeds with opening of cyclohexene fragment of molecule by multiple bond and formation of cyclopentane-1,3-dicarboxylic acid. Composition and structure of the synthesized dicarboxylic acid have been proved by IR- and NMR ¹H spectroscopy methods.

Influence of the Catalyst on Process of Interaction of Phenolic Compounds with Propylene Oxide

**M.N. AMIRASLANOVA, Y.G. ABDULLAEV, R.A. RUSTAMOV, A.H. RZAEV,
N.M. ALIEVA**

*Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan
azmea_nkpi@box.az; anipcp@dcacs.science.az*

Oligomers on the basis of phenols and alkylphenols, especially containing active heteroatoms (for example N, P, S) have practical value as additives of various assignment to motor oils and fuels, stabilizers of polymeric materials, surface-active substances. With the purpose of obtaining new nitrogen-containing oligomers from these series, catalytic process of interaction of phenolic compounds (phenol, monoalkylphenols with alkyl groups C₈-C₁₂ in a lateral chain, hydroquinone) with propylene oxide in the presence of modifier is carried out. As a modifier benzoguanamine, containing ~ 40 % of nitrogen is used.

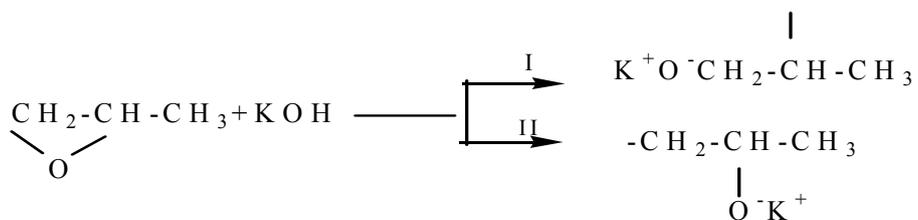
Process is carried out in the reactor of a shaking autoclave where the basic parameters are temperature and pressure in reactionary system, as, the temperature at which pressure decreases from the maximum value determines the beginning of oligomerization reaction and the pressure drop in system down to atmospheric one shows the end.

Influence of various parameters on process of interaction, among which catalysts have great importance, is investigated.

As a catalyst in process of oligomerization of phenolic compounds with propylene oxide thretylamine (TEA) and crystalline KOH are tested.

It is revealed that: 1. at application of TEA as a catalyst final pressure gets higher values that is connected to low conversion of propylene oxide – no more than 45 %; 2. with the alkaline catalyst process of interaction occurs vigorously and with high conversion of propylene oxide – 93.6-98.9 %, thus the increase in amount of the catalyst is accompanied by spontaneous rise in temperature and the maximum pressure; 3. without the catalyst conversion of propylene oxide makes 40-50 %.

As known, reaction of disclosing propylene oxide cycle in presence of crystalline KOH as the catalyst can proceed in two directions. However, the scheme I is more probable from thermodynamic aspects:

PP-3

For more effective proceeding of reaction polypropyleneglycoles (basically dimers and trimers of propylene glycole) are used as an additional component, which instantly reacting with KOH, and thus accelerating formation and growth of the chain in process, do not render essential influence on structure of the end-product.

Amine compound used as a modifier performs a role of both a reagent, and a catalyst, creating a base environment. Hence, in case of its use propylene oxide conversion gets high values without the catalyst.

Development of Catalyst for Oil Feedstock Hydro-Upgrading

S.A. ANTONOV^a, N.N. TOMINA^a, E.A. PRIBYLOVA^a, A.A. PIMERZIN^a,

N.A. PLESHAKOVA^b

^a*Samara State Technical University, Samara, Russia*

^b*OAO Srednevoljski NIINP, Novokuibyshevsk, Russia*

pleshakovana@svniinp.ru

In view of increasing requirements to oil quality it is very actual to develop and implement new catalysts which would purposefully alter oil chemical composition and improve their performance characteristics. One way to improve the activity of hydro-upgrading catalysts is loading modifying additives in alumonickelmolybdenic (ANM) systems. Vanadium is a perspective modifier for oil feedstock hydro-upgrading catalysts [1, 2].

Synthesis of several samples of ASM catalysts modified by vanadium was carried out in present work. Characteristics of catalysts are shown in Table 1. The light distillate was used as a raw material, its characterization is presented in Table. 2. This raw material is used for the production of transformer oil by traditional technology, i.e. it is exposed to solvent treatment, dewaxing and adsorption advanced treatment.

Catalysts characteristics

Table 1

Sample number	Content of active components, % wt.			Packed density, g/cm ³	Total pore volume, cm ³ /g
	MoO ₃	NiO	V ₂ O ₅		
1	16,3	5,6	-	0,83	0,56
2	16,0	5,5	0,70	0,82	0,56
3	16,2	5,6	1,51	0,82	0,57
4	16,3	5,5	3,52	0,83	0,59

Control of the metal content in the synthesized catalysts was carried out by photocolometric method. Synthesized catalysts were sulfidized in a stream of H₂ and H₂S at 350 °C, tested in a laboratory flowing installation of pressurized hydrogen. Test conditions: 16 cm³ catalyst; temperature: 340, 360 and 390 °C; hydrogen pressure - 5,0 MPa; the ratio of hydrogen: raw 500: 1 n/l of raw materials; flow rate of the raw materials - 1 hour⁻¹.

PP-4

The test results of catalysts are presented in Table. 2. Hydrogenation activity of synthesized hydro-upgrading catalyst samples was estimated at reduce density, coefficient of refraction and the content of bi-and tricyclic aromatic hydrocarbons in hydrogenates compared with raw materials.

These results imply that the hydrogenation activity of modified catalysts is higher than that of the catalyst without additives, for all test temperatures. A sample number 2, in which molar ratio $\text{MoO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 \approx 1:12$, shows maximum activity.

Characteristics of hydrogenates and raw materials

Table 2

Sample number	Content V_2O_5 , %wt	Test temperature, °C	Density, g/cm^3	The coefficient of refraction, n_D^{20}	Content, % wt.		
					Sulp- hur	aromatic hydrocarbons	
						bicyclic	tricyclic
1	-	340	0,871	1,4810	0,44	5,23	2,39
		360	0,866	1,4784	0,32	3,56	1,81
		390	0,862	1,4777	0,06	4,41	2,21
2	0,70	340	0,865	1,4770	0,15	2,68	1,79
		360	0,862	1,4767	0,10	2,70	1,61
		390	0,861	1,4755	0,03	4,36	1,93
3	1,51	340	0,864	1,4751	0,21	2,84	1,67
		360	0,870	1,4767	0,15	2,95	1,81
		390	0,862	1,4771	0,03	4,01	1,98
4	3,52	340	0,864	1,4757	0,28	5,04	1,44
		360	0,868	1,4782	0,20	3,07	1,71
		390	0,862	1,4763	0,03	3,75	2,04
Feet			0,886	1,4884	1,39	5,20	3,56

References:

1. Berg, G.A., Khabibullin S.G. Catalytic hydro-upgrading of oil residue. L.: Chemistry.: 1986.-189
2. Tomina N.N., Pimerzin A.A., Loginova A.N. et all.-, Petrochemistry, 2004, Volume 44, № 4, 1-5

Three-Stage Waste-Free Process of Alkylation Gasoline Preparation from Methanol on Zeolite Catalysts Base

A.L. BACHURIKHIN

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

SECRETARY@ioc.ac.ru

Constant toughening of requirements to structure and properties of automobile gasolines results in introduction of the new standards forbidding or limiting use of aromatic and olefin hydrocarbons, O-, S-, N- and metallic bonds in structure of gasolines. One of alternative ways of an exit from this situation is the increase in manufacture of non-polluting automobile fuel motor components, such as alkylates and isomerizates. The limiting factor in this way is absence of enough sources of raw materials and optimum technological decisions.

The method of alkylation gasoline production by a three-stage catalytic conversion from accessible raw material – methanol with use of heterogeneous catalysts such as SAPO, PdLaCa (Mg) X (Y) – Faujasite and some Al₂O₃-modifications is developed.

The method differs by the presence of the following stages:

1) Methanol conversion to dimethyl ether (DME) with the use of catalysts SAPO and γ -Al₂O₃ at the rates 2÷10 h⁻¹ and temperatures 300÷400°C. Thus there is practically 100 % methanol conversion to DME

2) Subsequent DME conversion on zeolite catalysts such as SAPO at the rates 2÷4 h⁻¹ and temperatures 400÷450°C in a mix of olefinic and iso-/n-parafinic hydrocarbons of the following structure: ethylene – 1÷5 wt %, propylene – 1÷4 wt %, isobuthylene – no more than 0,5 wt %, n-butylene-1 and n- butylenes-2 – no more than 0,5 wt %, isobutane – 10÷30 wt %, n-butane –no more than 5 wt %, the rest is a mix of methane, ethane, propane, hydrogen, carbon monoxide and traces of formaldehyde

3) Fluid-phased alkylation of iso-/n-butane by C₂-C₄-olefins in the presence of zeolite catalysts such as PdLaCa (Mg) X (Y) – Faujasite at the rates 2÷4 h⁻¹ and temperatures 50÷100°C with production of alkylation gasoline components, mainly, trimethylpentanes and dimethylhexanes with the following characteristics: Total conversion of olefins – about 99 %, the output of liquid products from theoretical upon olefins – about 95 %, the content of fractions C₈ – 80÷85 wt %, C₉₊ – no more than 8 wt %, C₅-C₇ – no more than 9 wt %, trimethylpentanes – 65÷70 wt %, the mass relation trimethylpentane/dimethylhexane – 5÷5,5.

Complex Waste-Free Technology of Aniline and N-Monomethylaniline Preparation with the Use of Heterogeneous Cu-Based Catalysts

A.L. BACHURIKHIN, E.Z. GOLOSMAN

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

SECRETARY@ioc.ac.ru

Aniline and N-monomethylaniline are the major products of the chemical industry, which world total manufacture annually increases approximately by 5 % and now is at a level about 5 million tons per year. Aniline is strategic raw material in manufacture of dyes, medical products, explosives, N-monomethylaniline and diphenylmethanediisocyanate – a component for manufacture polyurethanes. N-monomethylaniline – an antidetonation additive for easy updating octane numbers of automobile fuels.

Technological process for production of aniline and N-monomethylaniline is developed and is at a stage of preparation of pilot tests on the basis of use of nitrobenzene and methanol as initial products. Process is characterized by use of catalysts on the basis of Al_2O_3 and Fe_2O_3 , modified with CuO (6÷60 weights of %) and Cr, Mn (III, IV)-oxide (0÷1 weights of %), tubular reactor systems with the multizone control of temperature profile. Process differs by opportunity of joint and separate preparation of aniline and N-monomethylaniline, absence of necessity of use of hydrogen as separate initial component, high efficiency and absence of harmful waste products.

The work cycle is characterized by the following stages:

- 1) Fluid-phased nitrobenzene hydrogenation at rates up to 10 h^{-1} in fluid-phased catalytic hydrogenation battery, consisting of the several, consistently connected reactors, with consistently growing temperature of hydrogenation in an interval 100-300°C
- 2) Alkylation aniline with methanol and re-alkylation in the system aniline – N,N-dimethylaniline, proceeding at rates up to 10 h^{-1} in a temperature interval 250-300°C
- 3) Sequence of transformations of gaseous products including a) Decomposition of residual methanol; b) Disproportion reaction of CO, H_2 and H_2O mixes with formation of superfluous H_2 and CO_2 ; c) Absorption of CO_2 in the device of CO_2 -absorption-desorption. Working temperatures – 500-700°C.

Norms of raw material consumption on 1 kg of the aniline/N-monomethylaniline obtained (kg): nitrobenzene – 1,32/1,15, methanol – 0,34/0,60

Planned capacity of the pilot block on initial nitrobenzene – 1 t/day, Rough expenses of energy – 15 KWt×h/day

Industrial Implementation of Cumene Catalytic Oxidation

E.M. DAHNAVI^a, I.G. RAZYAPOV^a, Kh.E. KHARLAMPIDI^a,

V.N. KUDRYASHOV^b

^aKazan State Technological University, Kazan, Russia

^bOJSC Kazanorgsintez, Kazan, Russia

dahnavi@rambler.ru

Acid decomposition reaction of cumene hydroperoxide (CHP), which is formed at cumene oxidation, is the basis of cumene method of phenol and acetone production. A "dry" method, i.e. without solvent, is the main industrial method of cumene oxidation at which initiated oxidation occurs. Cumene hydroperoxide contained in the reverse flow of cumene is used as initiator. There are a lot of research works, where different catalyst systems are used as oxidation promoter. Mainly these works are aimed at determination of catalytic oxidation mechanism of hydrocarbons, where cumene is used as a model, but process conditions strongly differ from industrial process: in glass flasks, in kinetic oxygen region, with use of purified cumene at low conversion levels, without gage pressure, etc. There are also some unconventional works of technological nature aimed at intensification of existing technology, but they were not implemented on commercial scale for a number of reasons.

In this work the results of systematic study of cumene oxidation in the presence of cobalt containing catalyst systems and in conditions close to industrial process are presented. The comparison showed, that some synthesized by modified method catalysts, in particular, systems based on cobalt 2-ethylhexoate (II) are significantly superior to other systems by activity and selectivity. This catalyst at concentration of $2 \div 7$ ppm (one order less than analogues) and at relatively low temperatures allows for charge oxidation (cumene with oxidation products impurities) at high speed and selectivity of CHP applicable for production. The survey of existing production, comprehensive study of catalyst synthesis features, impact of basic technological factors on catalytic oxidation, potential impact in subsequent stages of production would yield to high technical-economic indexes of production with the use of proposed catalyst.

A mathematical model adequately describing the process of catalytic oxidation up to deep conversion of cumene is developed, which may serve as a basis for intensification of industrial process with proposed catalyst.

PP-7

The minimum concentration of catalyst and oxygen is determined, at which intensity of cumene oxidation process increases greatly. Use of catalytic system based on cobalt 2-ethylhexoate (II) allows reducing the average oxidation temperature by 5°C, increasing accumulation rate of hydroperoxide up to 12% by weight (7% wt./h in industry) with maintaining the hydroperoxide selectivity process by more than 90%, thereby improving performance of existing reactors by more than 30% and achieving high economical effect of cumene hydroperoxide production.

Non-Zeolite Catalytic Systems for the Fisher-Tropsch Synthesis

Arthur R. DAVLETSHIN^a, Rishat R. SHIRIYAZDANOV^b

^a*GUP «Institute of Petroleum Refining and Petrochemistry», Ufa, Russia*

^b*GOU VPO Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia*

petroleum9@bk.ru

The most promising process of natural gas and hard combustible resources processing aimed at production of liquid hydrocarbons, consists in their preliminary conversion into synthesis-gas with subsequent synthesis of hydrocarbons according to the Fisher-Tropsch synthesis (SFT).

The products, produced in the SFT process, vary depending on the type of catalyst being used: over iron catalysts olefin hydrocarbons and oxygen-bearing compounds are mainly formed, while over cobalt catalysts mixtures with predominance of n-paraffin's are formed.

Investigation of the chemical composition of modern fuels and lubricating materials has shown that the most promising and universal components are the paraffin hydrocarbons of isostructure. The isoparaffins in gasoline constitute a high octane component, in diesel fuel they increase low-temperature properties, in lubricating oils they respond for low-temperature properties and are characterized by high viscosity index.

For direct synthesis of isoparaffins from synthesis-gas it is necessary to combine the stages of SFT with the subsequent stages of hydrocracking-hydroisomerization which is possible to obtain over bifunctional catalysts. The successful direct synthesis of isoparaffins was obtained mainly over Co-bearing zeolites with different modifiers [1, 2].

As an alternative to the process of direct conversion of synthesis-gas into isoparaffins we have synthesized the catalytic systems on the base of montmorillonite.

Montmorillonite is a main component of the bentonite clays – natural aluminum silicate. This is a layered mineral with broadening crystal lattice, its crystal and structural characteristics vary over a very large range [3].

The possibility of chemical modification permits to control acid-base properties of the surface and to fix on it compounds of transition metals, which “join together” movable layers of montmorillonite forming inter-layer bridges and perform the role of an active center in conversion of hydrocarbons: cracking, isomerization, alkylation, etc.

PP-8

The synthesized catalyst constitutes a nanostructural acid-activated cobalt-supported montmorillonite with subsequent modification by organometalsiloxane. The nanostructure was formed by means of treating the montmorillonite with sulfuric acid at 20-40 °C for 4 hours, by followed molding and drying at 110 °C.

The results have shown that the isoparaffin yield over this catalyst was at the level of 90 g/nm³ with the selectivity of forming the hydrocarbons C₅-C₁₂ 78% mass.

References:

- [1] Chen Y. W., Wang H. T., Goodwin Jr James G. // *J. Catal.* **1984**, 85, 2, 499.
- [2] Koh D. J., Chung J.S., Kim Y.G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 6, 1969.
- [3] Kukovsky Ye.G. Characteristics of the structure and the physical-chemical properties of clay minerals. Kiev. Naukova dumka. **1966**, 132.

Nanostructural Polyoxide Catalyst of Ecologically Pure Burning of Methane

K. DOSUMOV, A.K. UMBETKALIEV, Z.T. ZHEKSENBAEVA

*D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
orgcat@nursat.kz*

Catalytic flameless burning of natural and oil gases without formation of nitrogen oxides is one of perspective ways of recycling of natural methane and other alkanes for the purpose of reception of heat, carbonic gas and products for organic synthesis (CO, H₂). Working out highly efficient nanostructural contacts, modified by traces of Pt and Ru, and also polyoxide catalysts, instead of platinum and palladium catalysts for deep environmentally pure incineration of hydrocarbons with heat reception is a perspective problem preservation of the environment.

The results of research Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ in reaction of deep oxidation of CH₄ to CO₂ and H₂O are given in this communication.

Catalysts prepared by a method of capillary impregnation of oxide aluminium in water solutions of corresponding nitrate salts of metals with the subsequent drying 453-473 K (4-5 h) and thermal treatment processing at 873 K (2 h) in air. Mono-, bi- and three component nickel, copper, chrome oxidation alumina supported catalysts modified with cerium and without cerium were prepared [1-3].

Optimum technological parameters of oxidation of methane on Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ to CO₂ are established: the volumetric flow rate 10·10³h⁻¹, concentration: O₂ – 2-20%, CH₄ – 0,5-2%, temperature 973 K. Synthesized multicomponent polyoxide Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ catalyst at optimum technological parametres in reaction of burning of methane provides to 96 % of degree of transformation.

Developed Ni-Cu-Cr catalyst on Ce/ θ -Al₂O₃ can be used for full burning of poor mixes of methane in catalytic heat-generator for heating of greenhouses.

References:

- [1] N.M.Popova, Y.A. Marchenko, Z.T. Zheksenbayeva, K.Dosumov, Theses of International Conference “21 Century Problems of Catalysis”, June 2000, Almaty, 94.
- [2] N.M. Popova, L.A.Sokolova, Z.T.Zheksenbayeva, Report of International Seminar “Oxidation of Substances on Solid Catalysts”, 22 May 2000, Novosibirsk, 248-253.
- [3] G.R. Kosmamabetova, N.M. Popova, K. Dosumov, Z.T. Zheksenbayeva, Proceedings of International Symposium “Combustion and Plasmochemistry”, Almaty, 2001, 217.

Effective Catalyst for Iodoalkoxylation of Substituted Olefins by Propynol

S.F. GARAYEV, A.K. KHABIBOVA, G.J. SULTANOVA

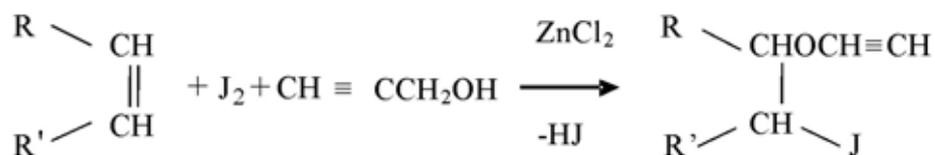
Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan

asoa.rector@yahoo.com

Catalytic iodoalkoxylation of olefins by propynol is the base synthesis method of propargyl ethers of β -iodoalcohols, used as antimicrobe additives for lubricating oils and fuels and also as an inhibitors of acid corrosion of metals [1].

For a long time as a catalyst of this three-component process mercury oxide [1,2] has been used, which, however along with comparatively high price and toxicity, is not fully effective. For elimination of these negative factors other catalysts have been offered, particularly, related to natural zeolites -clinoptilolite $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [3] and cadmium chloride $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [4]. But these catalysts are not fully effective either.

It has been experimentally established by us [5] that zinc chloride is an effective catalyst for iodoalkoxylation process of substituted olefins by crystalline iodine and propynol



R and R' = $-(\text{CH}_2)_4-$ (1); R = C_4H_9 (2), C_6H_{13} (3), R' = H (2,3)

Using this relatively cheap and harmless catalyst in determined optimal conditions of carrying out the process ($t = +5$ $+10^\circ\text{C}$, equimolar ratio of reagents correlation with half-mole amount of catalyst) permits to increase yield of the target products more than 1.3 times.

References:

- [1] S.F.Garayev, G.M.Talibov. Synthesis and properties of propargyl β -halogen ethers. Science without borders. Transaction of the International academy of science. Volume 2, 2005/2006, Innsbruck, p. 509-516
- [2] S.F.Garayev, G.M.Talibov, V.Z.Mekhtiyeva, P.Sh.Mamedova. New antimicrobe additives to lubricant Oils and Fuels – propargyl β -halogen ethers. The 4th International Symposium on hydrocarbon and chemistry. Ghardaya, Algeria, March 24-26 2008, p.153.
- [3] S.E.Garayev, G.M.Talibov. New catalyst for iodoalkoxylation of olefins. International scientific conference “Ecological, natural and society problems“, was held in memory of centenary of academician Hasan Aliyev. Baku. 2007, p.411.

[4] V.Z.Mekhtiyeva, S.F.Garayev. Iodoalkoxylayion, iodohydroxylation and iodoacetoxylation of alkene, catalyzed by $\text{CaCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Journal of organic chemistry, 2008, v. 44, number 7, p. 1031-1032.

[5] Patent of Azerbaijan Republic 120090208. Reagent-catalyst for synthesis of propargyl β -iodo ethers / S.F.Garayev, V.Z.Mekhtiyeva

Development of Efficient Methods of Linear, Cyclic and Aromatic Olefins Oligomerization over Zeolite Catalysts

N.G. GRIGOR'EVA, S.V. BUBENNOV, B.I. KUTEPOV

Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa, Russia

ink@anrb.ru

Hydrocarbonic oligomers with low molecular mass is the important petrochemical products, that are applied for producing fuels and lubricating oils, plasticizers, resins, waterproofing compounds, pastes et.

Oligomerization is usually carried out in the presence of mineral acids or Lewis acids, that created significant ecological and technological problems. Therefore new methods of olefins oligomerization in the presence heterogeneous catalysts are developed in worldwide.

Zeolite catalysts can be extremely useful to the development an efficient catalysts of the processes of oligomerization of certain olefins.

The work shows possibility of regulation of catalytic properties of zeolite catalysts in oligomerization of linear, cyclic and aromatic olefins.

The regularity of catalytic transformations of various classes of olefins in the presence of catalysts on the basis of modified types of zeolites FAU, BEA, MFI, MTW and others were obtained. The main methods of influence on zeolite catalysts, allowing to regulate their activity and selectivity in low molecular oligomerization of different olefins are revealed.

A series of new efficient catalysts on the basis of zeolite was created to produce valuable oligomers in practice: linear, cyclic dimers vinylarenes (styrene, α -methylstyrene, β -methylstyrene, anethol et.), oligomers of indene, dimers of cyclohexene and norbornene, oligomers of linear α -olefins C₈-C₁₂. The catalysts allows to carry out oligomerization with high selectivity (>90%) and with conversion of initial monomers 95-100%. Developed methods of oligomerization of olefins with the use of these catalysts are satisfied to present requirements of ecological safety, resource-saving and energy-saving, and provide economic efficiency of development.

The Formation of Active Sites in Cobalt-Based Zirconia Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis

Dmitriy A. GRYGORYEV, Mikhail N. MIKHAILOV, Anna N. LOGINOVA,

Albert L. LAPIDUS

United Research and Development Centre, Moscow, Russia

GrigorievDA@yrd.ru

The main disadvantage of the conventional cobalt-based alumina catalyst is the formation of hardly reducible cobalt aluminate species [1, 2] that causes a decrease in the number of active site. Since the formation of aluminates is a function of the strength of the metal-support interaction the development of the systems with weaker metal-support interaction, such as Co/ZrO₂ [3], can be traced in recent publications. In the present study conditions governing active phase formation in Co/ZrO₂ catalyst and their influence on catalytic activity and selectivity to liquid hydrocarbons in Fischer-Tropsch synthesis (FTS) are described.

Tetragonal zirconia granulated as cylinders (2.5×4 mm) was used as a support. Resulting granules were impregnated with an aqueous solution containing cobalt (II) nitrate precursor (10 wt.%) following by calcination at 400°C for 1 h. The 10%Co/ZrO₂ catalyst was characterized by XRD and TPR methods. Activity evaluation was conducted in fixed-bed reactor (I.D.=13 mm) at 2 MPa.

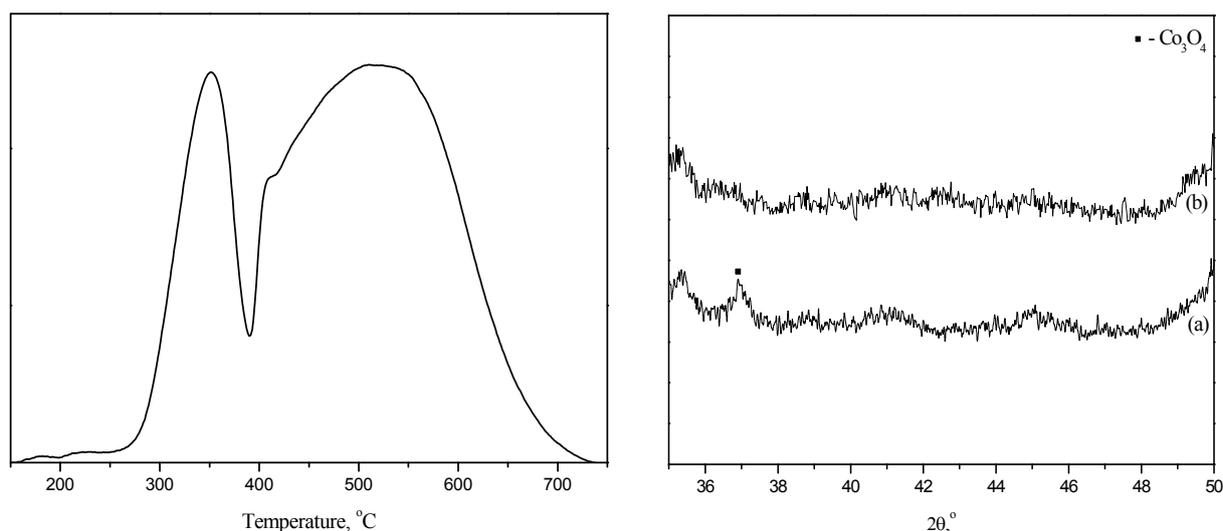


Figure. TPR curve (left) of 10%Co/ZrO₂ catalyst and XRD profiles (right) of 10%Co/ ZrO₂ catalyst calcined at 400°C (a) and reduced in hydrogen flow at 350°C (b).

PP-12

TPR curve of 10%Co/ZrO₂ catalyst is shown in the Figure. Two broad peaks can be observed at 300-400°C and 400-600°C. The first peak can be ascribed to reduction of Co₃O₄ phase to CoO. The second peak corresponds to CoO transformation into metallic Co⁰. The absence of high-temperature (>600°C) peaks in TPR spectra indicates that hardly reducible cobalt zirconates species are not formed. Since the degree of reduction has a value of 17% at 350°C based on TPR data the main fraction of Co₃O₄ is reduced to CoO. This is confirmed by XRD analysis. Diffraction peak attributed to Co₃O₄ phase (mean crystallite size - 200 Å) can be seen on XRD profile of calcined sample but it completely disappears after reduction at 350°C. The degree of reduction of 56% attained after reduction at 500°C indicates that cobalt occurs mainly as Co⁰.

TPR and XRD data analysis shows that cobalt oxide reduction on 10%Co/ZrO₂ catalyst starts at temperature as low as 250°C. For this reason it seems desirable to clarify if the 10%Co/ZrO₂ catalyst can be active in FTS without preliminary reduction in hydrogen flow. The Table presents the data on activity and C₅₊ selectivity of the catalyst reduced prior to activity test and catalyst treated by syngas under FTS conditions. The latter one demonstrates a high activity in process and is not inferior to prereduced catalyst in terms of C₅₊ hydrocarbons yield and CO conversion.

Table. Activity and selectivity of 10%Co/ZrO₂ Fischer-Tropsch catalyst (P = 2 MPa, GHSV = 1000 h⁻¹).

T _R , °C	T, °C	CO conversion, %	C ₅₊ hydrocarbons yield, g/m ³	C ₅₊ hydrocarbons selectivity, %	CH ₄ selectivity, %
350	250	78	80	57	27
-	275	78	81	55	26

High activity of unreduced catalyst [4] can be explained by the fact that active sites formation on zirconia support can proceed *via* high-temperature hydrogen reduction as well as by low temperature treatment with syngas. Results described above can be used in the development of new promising Fischer-Tropsch catalysts. Such catalysts do not require special activation treatment at high temperature in hydrogen flow.

References:

- [1] Davis, B. H.; Ocelli, M. L., «*Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts And Catalysis*», Elsevier, **2006**, 420.
- [2] Lapidus, A.L., *Russ. Chem. Bull.*, **1991**, 40, 2335.
- [3] Kittiruangrayab, S.; Burakorn, T.; Jongsomjit, B.; Prasertdam, P.; *Catal. Lett.*, **2008**, 124, 376.
- [4] Lapidus, A.L.; Grigoryev, D.A.; Mikhailov, M.N.; Loginova, A.N., *Russ. Chem. Bull.*, **2010**, 59, in press.

Influence of CO on the Rate of Reduction of NO by Methane

HENDROMARTONO, G.Z. HASSAN-ZADEH

Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan

ihm@adna.baku.az

One of the major problems in the modern life is environmental protection, including preservation of air. Among a number of substances contained in gaseous emissions the most toxic are nitrogen oxides. Natural gas can be used as a reducing agent of nitrogen oxides. Its utilization is economically attractive due to relatively low cost and stoichiometric ratio of reactants; one molecule of CH_4 is sufficient for reduction of four molecules of NO.

In this report we present the results of experiments on $\text{NO}+\text{CH}_4$ reaction at nickel-chromite catalyst as well as effect of CO on this reaction rate. Experiments were carried in nonchromatographic pulse mode with vibroliquified layer of catalyst in temperature range of 250-450°C. Analysis of gas mixture aimed at identification of initial substances and reaction products was performed chromatographically.

As has been revealed earlier, reaction of NO reduction occurring at most of oxide catalysts takes place at reduced surfaces, and the reaction rate increases with reduction extent. In cases when methane is used as a reducing agent, the rate of NO reduction appears to be low. It is thought to be connected with small extent of surface reduction resulting from weak reactivity of methane. Symbasis interrelation between reaction rate and extent of reduction has been identified. It has also been determined that oxidation-reduction transformations of the surface result in the same stationary activity rating of the latter not depending on initial condition of catalyst.

In order to increase the number of active sites of the surface we added CO into reaction mixture $\text{NO}+\text{CH}_4$. In this case both methane flow rate and formation of its oxidation products (N_2 , N_2O и CO_2) were sharply increasing. Adding more amount of CO lead to increase in rate of reaction CH_4+NO . It has been inferred that oxygen vacancies serve as active sites of nickel-chromite catalyst. Degree of surface reduction in reaction of NO reduction by nitrogen monoxide is higher than in that of NO reduction by methane. In case of combined oxidation of CO and CH_4 by nitrogen monoxide both reducing agent affect the reaction rate, which is identified by inhibition of interaction between NO and CO by methane and by increase in rate of interaction between NO and CH_4 by carbon monoxide.

New Catalysts for 1-Hexene/Ethylene (co)Polymerization: an ESR Study of Ti (III) Derivatives Formed in the Presence of Aluminiumorganic Compounds

E.S. KALBALIYEVA, A.H. AZIZOV, R.V. ALIYEVA, Ya.A. ABBASOV,

E.H. ISMAILOV

Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes

of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

e_inara@mail.ru

Mixtures of Ti complexes based on TiCl_4 and phenoxy-compounds $[\text{L}(1-4)]\text{-TiCl}_3$, where $\text{L}(1) = 2,6\text{-bis(morpholylmethyl)-4-methylphenol}$, $\text{L}(2) = 2,2'\text{-methylene-bis[6-(1-methylcyclohexyl)-4-methylphenol]}$, $\text{L}(3) = 2,6\text{-bis(morpholylmethyl)-4-methylphenol} + 2,6\text{-di-tert-butylphenol}$, $\text{L}(4) = 2\text{-piperidinylmethyl-4-methylphenol}$] and aluminiumorganic compounds (AOC) (MAO, Et_2AlCl) were used as catalytic systems for olefins (1-hexene, ethylene) (co)polymerization processes [1, 2]. The prepared catalysts having catalytic active sites in the reaction medium, exhibit high efficiency under mild operating conditions [3]. The paramagnetic products formed as a result of reaction components were characterized by Electron spin resonance (ESR) spectroscopy. ESR spectra were recorded on a Jeol JES-PE-3, X-band spectrometer at 77-303 K. The 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl sample ($g = 2.0036$) and Mn^{2+} ions in MgO matrix were used as the standards for the calculation of g -factor values. The content of paramagnetic centers in the samples was measured by double integration of the spectra using subsequent comparison with a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystal standard having a known number of spins. The assignment of the observed signals to defined structures was carried out by comparison with the theoretically constructed spectra. In all the analyzed mixtures titanium is partially reduced to the trivalent state. The system with $\text{L}(1)$ shows a higher tendency to reduction of Ti ions (Titanium ions with oxidation degree lower than 2. Ti^+ ions). At low Al/Ti ratio ($N = 5-10$) both in the presence of AOC (MAO), all systems show the similar Ti (III) spectra. At higher ratio ($N > 500$), new magnetic species with g -values $g = 1.975$; 1.977 are observed, and the higher g -values due to formation of an alkylated metal centre. In the system with $\text{L}(1)$ firstly the unstable new species are observed. The unstable species appears initially at $g = 1.977$, and is converted to a stable titanium hydride compound with increasing the temperature until room temperature. In the system with

L(2) at $N > 500$ the species with $g = 1.975$ and 1.977 are also observed. The structure of active sites and mechanism of olefin (co)polymerization with participation of these centers are discussed.

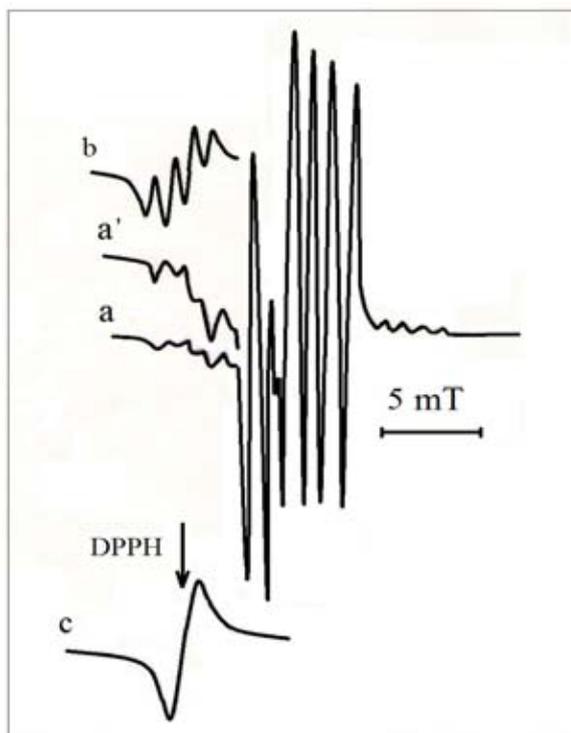


Fig. 1. a), a'), b) – TiCl_4 + N-containing ligand + Et_2AlCl ;
c) – N-containing ligand + Et_2AlCl after mixing the components at 300 K during 1,5-2 h.

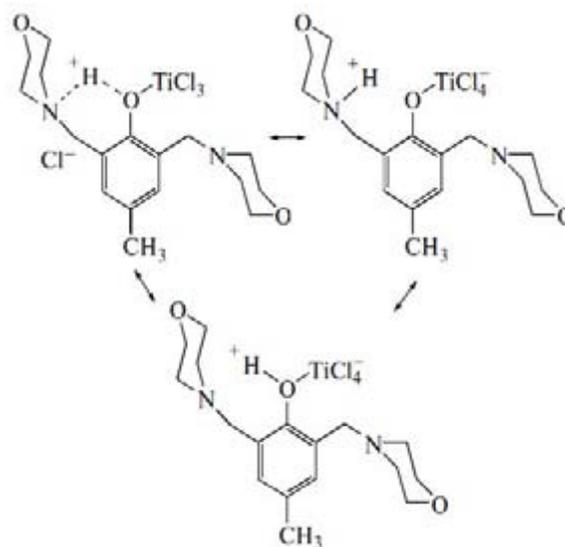


Fig. 2. Supposed composition of synthesized Ti catalyst precursor ($\text{TiCl}_4 + \text{L}_1$).

References:

- [1] Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., et al. Method for preparing single site catalysts for ethylene (co)polymerization, Azerbaijanian Patent I 2008 0048, 2008.
- [2] Kalbaliyeva E.S., Azizov A.H., Ismailov E.G., Aliyeva R.V., Abbasov Y.A. Whole-Russia Conference of Candidates of K.I.Zamaraev's Foundation "Modern approaches to problems of physico-chemistry and catalysis". Novosibirsk, Russia, 2007, May 17-19, p. 204.
- [3] Kalbaliyeva E.S., Aliyeva R.V., Azizov A.H., Ismailov E.G., Karayeva E.M. „Copolymerization of ethylene/1-hexene on new Ti-containing catalysts“, IV Workshop in commemoration to prof. Yu.I.Yermakov "Molecular design of catalysts and catalysis in hydrocarbon processing and polymerization", Listvyanka, Irkutsk Region, April 13–16, 2010, p. 92.

Catalysts for Hydrocarbon and Oil Treatment on the Base of Surfactants

O.T. KASAIKINA, N.P. KHRAMEEVA, A.M. KASHKAY

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

G.V. Plekhanov Russian Economic Academy, Moscow, Russia

okasai@yandex.ru

Hydroperoxides (ROOH) are the primary products of hydrocarbon and oil oxidation by oxygen. Surfactants (S) have been found to form mixed micelles together with amphiphilic hydroperoxides {nROOH..mS}: direct micelles are formed in water solution and reversed micelles – in organic media. Mixed micelles sizes depend on the S nature and change in the range 1-200 nm, so mixed micelles can be considered as self-organized nanoreactors in which active polar substances such as ROOH, metal compounds, phenols, amines, etc are concentrated.

By means of NMR, interface surface tension measurement, dynamic light scattering binding of ROOH and surfactants was studied.

Cationic surfactants were found to catalyze decomposition of hydroperoxides into free radicals and accelerate oxidation. This effect gives a new sight on the mechanism of known bactericide properties of cationic surfactants as well. The results obtained open new fields of cationic surfactants application such as: i) creation of binary catalytic nanoinitiators of free radicals being effective at mild temperatures; ii) creation of soft selective catalysts for liquid phase oxidation based on cationic surfactants and transient metals [1]; iii) creation of bactericidal surfaces and coatings.

Contrary to cationic surfactants, some anionic surfactants were found to catalyze nonradical decomposition of ROOH. Sodium alkyl sulfates and phosphates catalyze the decomposition of alkyl aromatic hydroperoxides into phenol and corresponding carbonyl compound. Because phenol is an acceptor of free radicals, the alkylaromatics (ethylbenzene, cumene, etc.) oxidation is completely inhibited in the presence of these anionic surfactants. Effective oil stabilizers can be created on the base of anionic surfactants [2].

[1] Patent RF №2348608, 2009

[2] Patent RF №2375416, 2009

Aqueous Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates for Production of Hydrogen and Liquid Fuel Components

A. KIRILIN^{a,b}, A. TOKAREV^b, J.-P. MIKKOLA^{b,c}, L.M. KUSTOV^a, D.Yu. MURZIN^b

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

^b*Åbo Akademi University, Åbo, Finland*

^c*Umeå University, Umeå, Sweden*

a.kirilin@gmail.com

Aqueous phase reforming (APR) is an alternative, promising technology for sustainable production of both hydrogen and liquid hydrocarbons [1]. Transformation of biomass to produce energy is an alternative to constantly decreasing amount of fossil fuels and also is of high ecological and environmental concern. For the production of desired products, various feedstocks derived from biomass can be applied. However, high concentration of biofeed in water easily leads to hydrogenation of APR intermediates, thus hampering the selectivity of the process towards longer hydrocarbons. The main focus should be put to process and catalysts development to reach a reasonable compromise in terms of product composition. For the APR studies introduced here, a continuous reactor setup was applied. The reaction was studied over commercial 5 wt% Pt catalyst supported on Al₂O₃. The reaction was carried out at 225°C and 2.93MPa, at a space velocity of 0.6 – 3 h⁻¹. An aqueous solution (10 wt%) of C2-C6 polyols (ethyleneglycol, glycerol, erithritol, xylitol and sorbitol) were used as a feedstock. Gas phase composition of various feedstocks in APR includes H₂, CO₂ and a potpourri of hydrocarbons (linear C2-C6 and *i*-butane). In general, APR of sorbitol results in the formation of “CO-free” hydrogen since the concentration of carbon monoxide detected was very low. Hydrogen yield and formation of CO₂ are linearly dependent on the weight hour space velocity (WHSV) and decreased with an increase of contact time. Similar tendencies were observed for the hydrocarbon formation although their yield in gas phase did not exceed 4%. The presence of molecules bearing different functionalities was investigated. Formation of aliphatic alcohols, ketones, furane and pyrane derivatives as well as saturated cyclic ethers was observed which implies that APR can be considered as a method not only for hydrogen production., but also for liquid fuel components. By altering the process parameters at various experimental conditions it is possible to tune the APR process for selective production of various desired products.

PP-16

Eventually, the APR is a powerful tool for the production of valuable chemicals from various biomass-derived raw materials. Many suitable feedstocks are readily available which makes this process attractive for industrial applications

References:

[1] D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Catal. Rev.*, **2009**, *51* 441-484.

Effect of the Nature of M (Sr, Ba, La) Modifying Additive on the Properties of CoMo/(Al_{2-x}M_x)O₃ Hydrodesulfurization Catalysts

**Eugenia V. KORNEEVA, Alexandra S. IVANOVA, Galina A. BUKHTIYAROVA,
Pavel V. ALEXANDROV, Igor P. PROSVIRIN, Vladimir I. ZAIKOVSKII,
Alexander S. NOSKOV**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

kulko@catalysis.ru

The Al₂O₃-supported Co(Ni)-Mo sulfide catalysts are widely used for hydrodesulfurization (HDS) of fuels [1]. Activity of Co(Ni)-Mo catalysts is determined by dispersity of the active component and its distribution over the surface of support as well as by the ease of sulfidation, which depend on the nature of support, primarily on the degree of its interaction with the active component [2]. Along with investigation of supports characterized by high acidity, such as Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ and zeolites [1, 3, 4], of great interest are the studies performed with supports that have high basicity [5, 6]. Such supports attract attention for two reasons: first, the acid-base interaction of acid MoO₃ and basic support in the oxidic precursor of sulfide catalysts maintains high and stable dispersity of the Mo-containing component; second, the basic nature of support inhibits coking, which proceeds quite intensely on alumina catalysts [7].

This work is aimed at studying the effect of nature and content of the oxides of alkaline and rare earth elements added to alumina on physicochemical and catalytic properties of Co-Mo/(Al_{2-x}M_x)O₃ catalysts for hydrodesulfurization of fuels.

A complex of physicochemical and catalytic methods was used to reveal effect of the nature of (Al_{2-x}M_x)O₃ (M = Sr, Ba, La; x = 0.01, 0.05) support on the properties of CoMo/(Al_{2-x}M_x)O₃ catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT), 4-methyl- dibenzothiophene (4-MDBT) and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene (4,6-DMDBT).

The introduction of 1 to 5 mol.% M_xO_y (M = Sr, Ba, La) into Al₂O₃ results in the formation of an X-ray amorphous composition, which is accompanied by changes in textural characteristics: the surface area and pore volume of the modified supports become much lower, while the average pore diameter increases as compared to Al₂O₃. Besides, according to HRTEM data, a part of the modifying additive interacts with alumina, and another part is present either as an oxide (SrO, La₂O₃) or as a highly disperse Ba-containing compound.

PP-17

The FTIR spectroscopy study showed that on the surface of $(Al_{2-x}M_x)O_3$ supports there are three types of Lewis acid sites (LAS): weak (a.b. $2165-2175\text{ cm}^{-1}$), medium (a.b. $2185-2200\text{ cm}^{-1}$) and strong (a.b. $2214-2225\text{ cm}^{-1}$) ones, which are caused by the action of coordinatively unsaturated M^{n+} and Al^{3+} cations. Three types of base sites (BS) are also present on the surface of $(Al_{2-x}M_x)O_3$ supports: weak (a.b. 2245 cm^{-1}), medium (a.b. $2227-2233\text{ cm}^{-1}$) and strong (a.b. 2200 cm^{-1}) ones. The introduction of modifying additives increases the surface basicity of aluminum-containing supports. The effect is most pronounced when alumina is modified with lanthanum or strontium cations, but not barium, although this cation has the lowest electronegativity among the additives under consideration. According to electron microscopy data, size of the active component of $CoMo/(Al_{2-x}M_x)O_3$ catalysts, which is represented by Co-Mo-S sulfide slabs, depends on the nature of M. When Co-Mo component is supported on Al_2O_3 , the Co-Mo-S sulfide slabs have lateral dimensions of 5-7 nm and thickness ranging from 1 monolayer to 3 monolayers; the modification of Al_2O_3 by strontium or barium cations changed the Co-Mo-S particles size distribution, increasing the fraction of particles with lateral dimensions up to 2 nm. The replacement of Al_2O_3 by $(Al_{2-x}La_x)O_3$ facilitated the formation of sulfide Co-Mo-S slabs, their lateral dimensions attaining 20 nm, and thickness having up to 5 monolayers.

Testing of $CoMo/(Al_{2-x}M_x)O_3$ catalysts containing 1 mol.% M_xO_y in the transformation of DBT, 4-MDBT and 4,6-DMDBT showed that the transformation rate constants of all three components of reaction mixture increase as compared to $Co-Mo/Al_2O_3$; an increase in the fraction of modifying additive to 5 mol.% decreases the transformation rate constants of the indicated substances. It was found that k_{DBT} and k_{4-MDBT} constants change in the same sequence; the lower is the total surface concentration of both the LAS and BS, the higher are the values of these constants. To attain the highest value of $k_{4,6-DMDBT}$, the optimal concentration of weak LAS. Therewith, $k_{4,6-DMDBT}$ increases with increasing the degree of catalyst sulfidation, its highest value being attained with $(Al_{2-x}Sr_x)O_3$ used as a support.

References:

- [1] Breyse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M., *Catal. Today* **2003**, 86, 5.
- [2] Iwamoto R., Grimblot J., *J. Catal.* **1997**, 172, 252.
- [3] Okamoto Y., *Catal. Today* **1997**, 39, 45.
- [4] Rawat K.S., Rana M.S., Murali Dhar G., *Stud. Surf. Scien. Catal.* **2001**, 135, 301.
- [5] Andonova S., Vladov Ch., Pawelec B., Shtereva I., Tyuliev G., Damyanova S., Petrov L., *Appl. Cat. A* **2007**, 328, 201.
- [6] Guevara-Lara Alfredo, Cruz-Pérez Alida E., Contreras-Valdez Zeferino, Mogica-Betancourt Julio, Alvarez-Hernández Alejandro, Vrinat Michel, *Catal. Today* **2010**, 149, 288.
- [7] Klicpera T., Zdražil M., *J. Catal.* **2002**, 206, 314.

Direct Methane Conversion over Mo-W-HZSM-5 Zeolite

Vladimir V. KOZLOV, Ludmila L. KOROBITSYNA,

Nina V. ARBUZOVA, Alexander V. VOSMERIKOV

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia

kvv@ipc.tsc.ru

Catalytic methane conversion (CMC) into a valuable petrochemical raw material is of a considerable interest as an interesting method for natural gas use.

The studied catalysts were prepared by mechanical mixing of HZSM-5 zeolite with SiO₂/Al₂O₃ of 40 and nanosized Mo and W powders produced by wire electroexplosion in argon medium. It is known that the

reaction involves two main stages:

methane activation and cyclization

[1-2]. As it is known the zeolite

catalysts which contain 4 % Mo or

8 % W are most active in CMC.

The highest value of methane

conversion of 11.5% is achieved

on 4 % Mo/HZSM-5 catalyst after

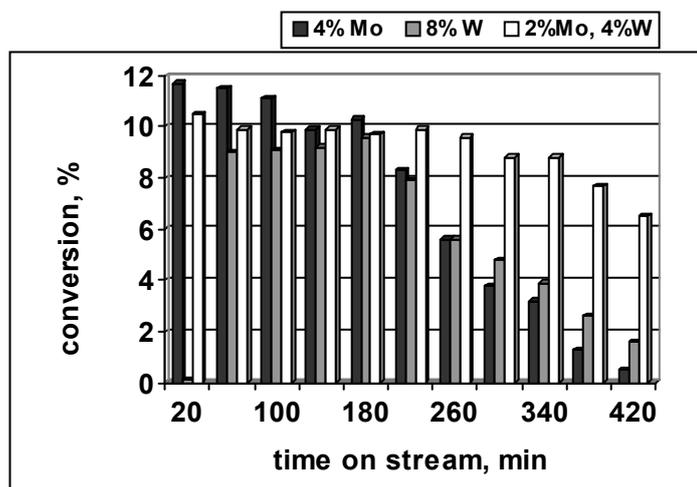
20 min of reaction. After that it

was observed slow decrease of methane conversion. It has been shown that the zeolites

containing Mo and W nanopowders simultaneously exhibit a higher activity and stability in

methane conversion as compared with the catalysts modified with one of the metals.

The Mo-W-H/ZSM-5 zeolite has an activity of 6.5% after 420 min of CMC.



Acknowledgements

The work was carried out at supporting of Grant of President of Russian Federation.

References

- [1] Taijin Zhou, Aimin Liu, Yirong Mo, and Hhongbin Zhang. J. Phys. Chem., 2000, 104, 4505-4513.
- [2] Bert M. Weckhuysen, Dingjun Wang, Michael P. Rosynek, and Jack H. Lunsford. J.Catalysis, 1998, 175, 347-351.

Novel Metal Containing Nanocatalysts of Toxic Organic Substances Oxidation in Effluents

**Ekaterina A. PRUTENSKAYA^a, Linda J. NIKOSHVILI^a, Valentine Yu. DOLUDA^a,
Esther M. SULMAN^a, Mikchail G. SULMAN^a, Petr M. VALETSKIY^b,
Ludmila M. BRONSTEIN^b**

^aTver Technical University, Tver, Russia

^bA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, Russia

sulman@online.tver.ru

Nowadays there is a large amount of toxic organic substances in the noosphere, hence, novel technologies based on the conversion of toxic organic substances to non-hazardous or useful substances should be developed and implemented at industrial scale. Catalytic wet air oxidation (CWAO) leading to full conversion in non-hazardous substances (carbon dioxide and water) is one of the most significant methods for wastewater treatment [1]. The advantages of a nanocatalyst prepared in organic functional polymers are not only the “nanoscale” size control of metal crystallites, but also the easy tailoring via variation of the polymer nature [2, 3]. Nanostructures in a polymeric composite are defined as regular nanosized heterogeneous domains [4, 5]. Due to the presence of nanostructures one can control the growth of nanoparticles, the particle size distribution and interfacial interactions. The CWAO process was provided for phenol compounds. The catalysts were synthesized by the impregnation of metal precursor into the pores of hypercrosslinked polystyrene (HPS) using complex solvent (tetrahydrofuran + methanol + distilled water in volume ratio of 4:1:1). HPS (MN-270 type) was purchased from Purolite Inc. The sample with 1% of Pt, Pd, Ru content were synthesized. For all the catalysts the physical-chemical investigations of the catalysts, substrate and product were conducted via GC, HPLS, TEM, XFA, XPS and BET. The total organic carbon (TOC) was detected by total organic carbon analyzer. The selectivity of the process was determined due to TOC removal.

The main intermediates were identified: catechol, o,p-benzoquinones, hydroquinone, formic, acetic, oxalic, maleic, malonic acids. It should be noted that intermediates amount were less than 1.5-2%. The data of catalytic experiments are presented in Table 1.

Table 1. The data of catalytic experiments conducted
at $t = 95^{\circ}\text{C}$ and $q = 417 \text{ mol/mol}$.

Catalyst	Conversion, %	TOF, $\text{mol(phen)/mol(Me)/sec} \cdot 10^{-2}$
HPS-Pt-1%	95.4	1.39
HPS-Ru-1%	97.2	1.57
HPS-Pd-1%	54,3	0.9

The kinetic experiments were conducted at variation of temperature, pressure and substrate-to-catalyst ratio $q = C_0/C_c$. It was found that conversion increases when temperature increases as well. The decrease of the phenol and the increase of the catalyst concentrations were found to result in the appropriate increase of the reaction rate. On the base of kinetic experiments and physical-chemical investigation of the catalysts the mathematical models were proposed.

Conclusions

Polymer catalysts on the base of HPS show high stability and activity. Rigid polymer matrix provides growth control of metal nanoparticles and prevents nanoparticles from aggregation and leaching. CWAO treatment of phenol compounds realized on the base of HPS-Ru-1% leads to full 97.2% conversion in CO_2 and H_2O . Implementation of the results can present an attractive possibility to decrease the phenol content of industrial wastewaters.

Acknowledgements

We sincerely thank to NATO science for peace programme Sfp 981438 for financial support.

References:

- [1] Masende, Z. P. G., Kuster, B. F. M., Ptasinski, K. J., Jessen, F. J. J. G., Katima, J. M.Y., Schouten, J.C., Topics in Catalysis, 33 (2005), 87-99
- [2] Sulman, E., Matveeva, V., Bronstein, L., Sidorov, A., Lakina, N., Sidorov, S., Valetsky, P., Green Chemistry, 5 (2003), 205-208
- [3] Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G. Catalysis in Industry, 5 (2002), 50-60
- [4] Sulman E.M., Semagina N.V., Matveeva V.G., Bulletin of the Tver State Technical University, 1 (2002), 28-31
- [5] Sulman E.M., Valetsky P.M., Bronstein L.M., Lakina N.V., Matveeva V.G., Sidorov S.N., Chernyshov D.M., Ankudinova T.V., Kirsanov A.T., Sidorov A.I., Sulman M.G. Patent № 2185369 Priority at 02.04.2001 (Russia)

Replacement of Catalytic System for the Decision of a Ecological Problems on Phenol Synthesis Technology

Olga A. REUTOVA, Olga B. SHERSHNEVA

F.M. Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia

reutova@univer.omsk.su

The phenol synthesis includes some stages:

- production of isopropylbenzene by liquid-phase benzene alkylation with propylene;
- cumene oxidation;
- decomposition of the cumene hydroperoxide.

The lacks of the first stage – alkylation – is presence of sewage and toxic wastes that demanded the application of the stain-proof equipment.

The problem solving is proposed:

- alkylation on aluminum chloride and transalkylation on the zeolite;
- alkylation and transalkylation on aluminum chloride;
- carrying out transalkilation on two catalytic systems is considered.

The reactor block for a base variant and for the stage of transalkilation models is developed for two catalytic systems - aluminum chloride and zeolite.

The mixture reactor is used for model reaction on aluminum chloride. The temperature dependence at an exit is proposed on the basis of computer experiment. From the schedule we see that reaction proceeds in the temperature range from 50 to 90°C.

The replacement reactor is used for model reaction on the zeolite. The optimum rate of reaction is observed at temperature 220°C and pressure 14,5 kgs/cm².

The compatibility of models for the transalkilation on the aluminum chloride and on the zeolite with the base model is checked up.

The zeolite using for the transalkilation allows refusing the block of branch of the catalyst from the reactionary "mulma" and to lower negative influence on environment.

The using of aluminum chloride demands the bulky block of branch of the catalyst. The 46 units of equipment are released carrying out of this stage on the zeolite.

The computer model for technological process is constructed on the UniSim Honeywell platform.

[2+2]Cyclodimerization of 1,5-Cyclooctadiene Catalyzed with the Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂ System

Vitaly V. SARAIEV, Petr B. KRAIKIVSKII, Dmitry A. MATVEEV,

Victoria V. BOCHAROVA, Stanislav K. PETROVSKII, Maxim D. GOTSKO

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

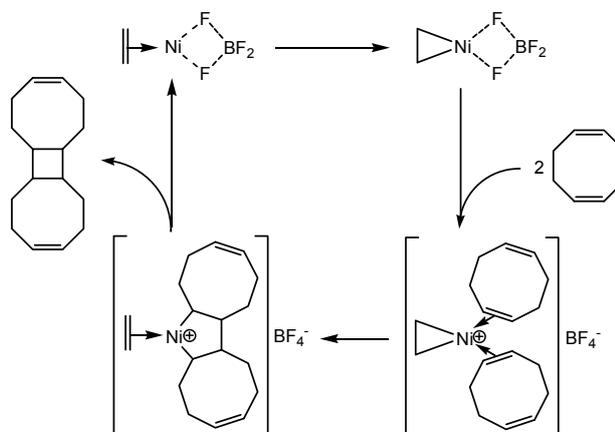
saraev@admin.isu.ru

In a recent paper [1] we have shown that the system Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂ formed under argon exhibits a high effectiveness in cycloisomerization of 1,5-cyclooctadiene surpassing in this characteristic all known nickel complex catalysts (selectivity to bicyclo-[3.3.0]-octene-2 is up to 99.5% at 100% conversion). The present work is devoted the transformation of 1,5-COD catalyzed with the system Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂ formed under ethylene atmosphere.

It has been demonstrated that the catalytic system formed under ethylene exhibits a high effectiveness in the [2+2]cyclodimerization of the monomer (yield of cyclodimers above 70%). The catalytic system has the feature of “a living catalyst” consisting in resuming the initial activity with a new portion of 1,5-COD added when the monomer was fully exhausted. The main and side products of the 1,5-COD conversion have been identified with GC-MS and preparative liquid chromatography combined with NMR and IR spectroscopy.

Based on EPR and IR spectroscopic data a mechanism for the catalytic performance of the Ni(COD)₂/BF₃·OEt₂ system in ethylene atmospheres is suggested (NMR spectroscopy was inapplicable because of the strong paramagnetism of the system). Three sorts of paramagnetic nickel species have been found: ionic complexes containing π-coordinated 1,5-COD ligands; ionic complexes σ-bonded to 1,5-COD; complexes as intimate pairs with BF₄⁻ counter ions. The scheme for the catalytic [2+2]cyclodimerization of 1,5-COD is displayed in drawing.

This work was supported by the Federal Target Program "Research and Training Specialists in Innovative Russia, 2009-2013", (The protocol № 3/NK-538P from April, 30th, 2010).



References:

[1]. Saraev V.V., Kraikovskii P.B., Matveev D.A., et al. *J. Mol. Catal. A* **2010**, 315, 231.

Hydrogenation Catalysts on the Base of Dendrimer-Stabilized Pd Nanoparticles

**Zinaida B. SHIFRINA^a, Marina S. RAJADURAI^a, Ekaterina A. PRUTENSKAYA^b,
Lyudmila M. BRONSTEIN^c, Mikhail G. SULMAN^b, Valentina G. MATVEEVA^b,
Esfir M. SULMAN^b, Valentine Yu. DOLUDA^b, Linda Zh. NIKOSHVILI^b**

^a*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow, Russia*

^b*Tver Technical University, Tver, Russia*

^c*Indiana University, Bloomington, USA*

sulman@online.tver.ru

Dendrimers have potential application as a basis for the development of novel functionalized materials because of their unique properties, such as uniform composition and structure, existence of nanovoids. In this study the synthesis of shape-persistent thermal stable poly(phenylene-pyridyl) dendrimers (PPPDs) was provided. Among numerous dendrimers synthesized to date (e.g. poly(amidoamine) and poly(propyleneimine)), PPPDs have a number of advantages. They are stiff and shape-persistent that originates from the very dense packing of benzene rings. Besides, PPPDs possess a high chemical and thermal stability.

Pd-containing nanocomposites on the basis of G₃ and G₄ PPPDs with various metal loading were synthesized and investigated as the catalysts of semihydrogenation of long-chain acetylenic alcohols (AA). Chosen reactions are of both fundamental and industrial importance as hydrogenation products serve as semi-products of vitamin A, E, K synthesis. As a result of catalytic investigations it was found that G₄ PPPDs (4.6% (wt.) of Pd) with phenyl decorated periphery and pyridine containing interior serves as a powerful template and provides excellent nanoparticles (NPs) stability as well as activity (TOF 0.6 mol AA/(mol Pd · s)) and selectivity (99% at 98% of AA conversion). Thus, such Pd-containing catalysts on the base of PPPDs are prospective for catalytic AA hydrogenation.

The developed nanocatalysts were characterized by TEM, XFA, XRD and DLS. As supported by TEM and XRD, Pd NPs of 2.1 ± 0.3 nm in diameter are encapsulated within dendrimers revealing that so-called “host-guest nanoscale synthesis” has been achieved for the first time for rigid, completely aromatic dendrimers.

We sincerely thank the Federal Science and Innovations Agency of Russian Federation (№02.740.11.5104) for financial support of this investigation.

Activation of Zeolites Systems of Alkylation by Nanopowders of Metals

Rishat R. SHIRIYAZDANOV

GOU VPO Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia

petroleum9@bk.ru

In the scientific literature there is information about stimuli of the additives of nanopowders metals on catalytic property of zeolites systems in creation of new technologies of oil processing [1].

The author studied effect of nanopowders of metals (Ni and La) on catalytic activity and reactionary ability of the catalysts for alkylation of isobutane by olefin, synthesized on the basis of ultra stable zeolite type Y in the polycation-decationated forms, prepared by known technique [2].

Updating of the zeolite catalyst of alkylation by nanopowder Ni and La by a method of mechanochemical synthesis with subsequent calcinations results in the increase of an output – isomers of trimethylpentane by 20-30 %, and service life of the catalyst was increased by 30 % (on average).

Shiriyazdanov R.R. thanks the company HALDOR TOPSØE A/S for giving him a Ph.D. grant.

References:

[1] Gossen L.P.; Velichkina L.M. *Ecology of a oil-and-gas complex*. Tomsk, **2007**. 184.

[2] Shiriyazdanov R.R., Rysaev U.Sh., Turanov A.P., Morozov Yu.V., Akhmetov S.A., Nikolaev E.A. // *Petroleum Chemistry* **2009**, 49, 86.

Production of Hydrocarbons C₈ by Share Conversion of Isobutane and Biobutanol

Rishat R. SHIRIYAZDANOV

GOU VPO Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia

petroleum9@bk.ru

As alternative to traditional process of alkylation of isobutane by olefins C₃-C₄ the author considered an opportunity of alkylation of isobutane by biobutanol on zeolite systems - ultra stable zeolite type Y in the H-form (HUSY) additionally modified by organometallsiloxane. Ultra stable zeolite HUSY was prepared by decationation of low-alkali zeolite NaY with subsequent thermocouple steaming processing at temperature 570-580 °C in a flow water steam.

The alkylation of isobutane by biobutanol was studied in flowing mode in an interval of temperatures 100-200 °C and pressure 0,4-0,6 MPa, volumetric rate of submission of raw material 1 h⁻¹.

In alkylate was registered the contents, % of weights: trimethylpentanes - 35,5; dimethylhexanes - 6,8; isomers of trimethylpentenes - 57,7.

Alkylation over Heteropolyacids Depositing on Nanocomposite Acid-Activated Montmorillonite

Rishat R. SHIRIYAZDANOV^a, Arthur R. DAVLETSHIN^b

^a*GOU VPO Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia*

^b*GUP «Institute of Petroleum Refining and Petrochemistry», Ufa, Russia*

petroleum9@bk.ru

Alkylation over solid-acid catalysts is environmentally safe alternative to the process, conducted in the presence of liquid acid - HF and H₂SO₄. The basis solid-acid alkylation catalysts are solid acids such as zeolites, anion-modified metal oxides or heteropolyacids deposited on solid supports [1].

For manufacture of the effective alkylation catalyst it is necessary to choose the carrier of the certain porous structure having a high specific surface and the optimum pore size for prevention diffusion complications.

High values of specific surface area and pore volume, monodimension primary particles of the acid-activated montmorillonite allow use them for synthesis of nanomaterials composites, which are at the intermediate position between micro(<0,7 nm) and meso- (3,0-5.0 nm) porous traditional synthetic carriers (SiO₂, Al₂O₃ and etc.) [2], that most optimally meets the above requirements.

Formation of the nanostructure of the future carrier to make processing of sulfuric acid of montmorillonite at 20-40 °C for 4 hours, is followed by molding and drying at 110 °C. Heteropolyacide 12 series structure Keggin - H₅PW₁₁ZrO₄₀ introduced by impregnation under water capacity, followed by washing, drying at a temperature of 110-150 °C and calcination at 350 °C. Calcination at this temperature leads to strong binding of an active phase with the surface of montmorillonite layers.

The process of alkylation of isobutane by butane-butylene fraction was carried out in a flow-circulation reactor at 70 °C and pressure 2.0 MPa and flow rate of raw materials 1 h⁻¹, the ratio of paraffin/olefin was 100/1. Makeup of alkylate and the degree of conversion are given in the table.

PP-25

Table. Alkylate composition and conversion level

Alkylate composition	Values
C ₅ -C ₇	15,5
C ₈	71,2
C ₉ +	13,3
Total:	100
Conversion level, %	98

Shiriyazdanov R.R. expresses his gratitude academician K.I. ZAMARAEV I.Ch.S.F for giving him a post-graduate scholarship.

References:

- [1] Shiriyazdanov R.R., Smirnov V.K., Kuznesov A.S., Akhmetov S.A. *Abstracts of VIII All-Russian scientific and technical conference «Actual problems of Russian oil and gas»*. Moscow, **2010**, 267
- [2] Finevich V.P., Alert N.A., Karpov T.P., Duplykin V.K. // *Rus. chem. j.* **2007**, 4, 69.

Synthesis and Properties of Heterogeneous Metal Complex Catalysts of Mercaptanes Oxidation in Non-Polar Mediums

Ekaterina N. SILKINA^a, Yurii A. GAVRILOV^a, Inna V. PLETNEVA^a,
Elena N. GOLUBEVA^b, Vladimir V. KRIVENTSOV^c

^a*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia*

^b*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

^c*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

kate.silkina@ya.ru

The copper (II) complex with ethanolamine, precipitated onto the surface of aluminum silicates and aluminum oxide, exhibit catalytic activity in the sweetening of natural hydrocarbons.

The catalyst structure, its composition and values of their specific surface area were investigated using the following methods: X-ray absorption spectroscopy (EXAFS, XANES), EPR, TPD, BET and GLC. It is shown that more than 90% of the copper ions incorporated to the catalyst are not recorded by EPR. The coordination sphere structure of registered ions consists of ethanolamine and products of its transformation. The broad lines of EPR spectra of copper ions point to a local concentration of metal on the surface of the support, even at relatively low total concentration of Cu²⁺ (3% wt.). According to TPD, interaction of ethanolamine with support lead to oligomeric chains (M/e = 94, 108). As a result specific surface of aluminum silicates and aluminum oxide decreases 2-3 times (according to BET).

Selected part of the catalyst systems were activated by grinding in light hydrocarbons medium. As a result of a mechano-chemical treatment the activity of metal complexes increased in 3-4 times with a relatively small changing of specific surface area (20-30%).

Kinetics of the linear thiols oxidation RSH (R = C6, C8, C10, C12) were studied by GLC and potentiometric titration. The GLC data analysis shows that under oxidation of thiols only disulfides are the products of reaction. In this case we observed zero reaction order with respect to thiols and close to half with respect to oxygen. The limiting stage of the catalytic cycle is the stage of the transition metal reoxidation.

The Epoxidation of Octene-1 by Organic Hydroperoxides in the Presence of Molybdenum Blue

R.A. SMOLIN, N.N. BATYRSHIN, G.G. ELIMANOVA, Kh.E. KHARLAMPIDI

Kazan State Technological University, Kazan, Russia

romansmolin@mail.ru

Epoxides are highly useful intermediates for the manufacture of a range of important commercial products. Their selective synthesis is a subject of considerable academic and industrial interest. The epoxidation of olefin is one of the main routes, which leads to the production of epoxides on both a laboratory and industrial scale.

The epoxidation of olefins by organic hydroperoxides in the presence of molybdenum compounds has lately found wide application in the development of industrial methods of preparing olefin oxides. The epoxidation of propylene by *t*-butyl, ethylphenyl and isopropylphenyl hydroperoxides in the presence of molybdenum compounds soluble in the hydrocarbons proceeds with a high yield of propylene oxide.

In this work were studied the kinetics of octene epoxidation by isopropylphenyl (IPBHP) and ethylphenyl (EBHP) hydroperoxides in the presence of molybdenum compound and have been found conditions of synthesis.

Conditions for epoxidation with IPBHP:

- temperature — 120-100 °C;
- mol. ratio octene : IPBHP = 3-6 : 1;
- mol. ratio Mo : IPBHP = $5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$: 1;
- volumetric percent of the isopropanol in reactionary mixture – 3 – 1,5 %

Conditions for epoxidation with EBHP:

- temperature — 110-90 °C;
- mol. ratio octene : EBHP = 3-6 : 1;
- mol. ratio Mo : EBHP = $5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$: 1
- volumetric percent of the isopropanol in reactionary mixture – 2,2 – 1,5 %

Epoxidation reaction of olefins was not successfully active in the presence of ethyl and *t*-butyl alcohols. The activation energy for epoxidation with IPBHP has been determined using different temperatures – 66,48 kJ/mol, the activation energy for epoxidation with EBHP – 50,85 kJ/mol.

Conversion IPBHP is 97 %, EBHP – 90 %, and selectivity the epoxidation with IPBHP is 90 % and with EBHP – 85 % for one hour of the reaction.

Zirconium-Zinc-Zeolite Catalysts for n-Butane Conversion to Aromatic Hydrocarbons

D.B. TAGIYEV, S.B. AGAYEVA, S.I. ABASOV, R.V. STARIKOV, F.M. NASIROVA

*Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan
a.s1951@rambler.ru*

The lower alkanes, namely n-butane aromatization to highly - consumable aromatic hydrocarbons, including valuable para-xylene, continues to be one of the key concepts of petrochemical researches [1-4]. The process of lower alkanes activation essentially proceeding over zeolite contacts requires significant power inputs.

At present considerable attention is paid to studies of zirconium containing catalysts, which possess unique physical – chemical properties and high isomerizing ability at low temperatures [5-6]. Taking into account that the aromatization process on zeolite catalysts proceeds at higher temperatures through the suppositional stage of isomeric intermediate formation [7], it is of great interest to raise the zeolite catalysts effectiveness by modifying with zirconium for determination of the possibility of the process conducting in more favorable energetical conditions.

This work presents the results of studies of zirconium- and zinc-zirconium-zeolite catalysts for n-butane aromatization to the aromatic hydrocarbons blend. An initial carrier zeolite was HZSM-5 modified by sequential and joint impregnation of various amounts of zirconium ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) and zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) salts. Catalysts were tested in the n-butane aromatization on the flow type catalytic unit at atmospheric pressure, temperature range 300-600°C and volume velocities 125-500 h⁻¹.

As the results showed, the catalyst 5% Zr/HZSM-5 at 350°C provides the aromatic hydrocarbons formation with 30.8% yield; with temperature raise to 550°C the n-butane conversion reaches 90.0%. The optimum composition of zinc-zirconium zeolite catalyst - 4%Zr, 1%Zn/HZSM-5 – has been established and method of zirconium and zinc introduction is shown to have a noticeable effect on the zeolite catalyst aromatizing ability: the sequential zinc and zirconium inputting in comparison with the joint one results in rise of n-butane conversion from 88.4 to 93.8% with increase in the aromatic hydrocarbons yield as far as 10%, although noticeable differences in the qualitative distribution of aromatic hydrocarbons

PP-28

and isomeric xylenes are not observed (see the table). These changes are evidently connected with alterations in the microporous structure of zeolite, which requires further special adsorption studies.

Table

Catalyst	Products distribution in the liquid catalyzate, wt.%								
	AIHc	Benzene	Toluene	m+p xylene	o-xylene	Ethylbenzene	ΣC_9	Conversion, wt.%	ArHc yield, wt. %
4%Zr,1%Zn/HZSM-5*	0,2	16,3	47,8	29,4	5,2	0,2	0,3	93,8	46,4
4%Zr, 1%Zn+HZSM-5**	4,4	12,5	42,4	22,0	4,8	6,2	7,7	88,4	38,8

*- sequential Zr and Zn input

** - joint Zr and Zn input

References:

- [1] Usachev N. Y., Minachev Kh. M. Proceedings of the Russian Conference "Urgent problems of petroleum chemistry". Moscow. 2001. P. 32.
- [2] Afanasyev A. I., Afanasyeva Yu. M. Technology of natural gas and condensate processing. M.: Nedra. 2005. 547 p.
- [3] Samsam Bakhtiari. Natural gas technologies. 2003. №2. P. 51.
- [4] Abasov S.I., Agayeva S.B., Tagiyev D.B et al. Catalysis in Application. Cambridge UK. 2003. P. 302-307.
- [5] Kim S.Y., Lohitharn N., Goodwin J.G et al. Catalysis Communication. 2006. V. 7. № 4. P. 209-213.
- [6] Tagiyev D. B., Starikov R. V., Imanova A. A. et. al. Petrochemistry. 2008. V.48. № 1. P. 29-32.
- [7] Agayeva S. B., Dadashev B. A., Tagiyev D. B. et al. Petrochemistry. 2008. V.48. № 3. P.163-168.

FTIR Study of Acidity and Basicity Induced by Adsorption

Alexey A. TSYGANENKO, Ksenia V. VORONINA, Aida V. RUDAKOVA

V.A. Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, St Petersburg, Russia

tsyg@photonics.phys.spbu.ru

Strength of surface sites of oxide catalysts is known to depend on the presence of dopants or preadsorbed molecules. Brønsted acidity of silanol groups of silica was shown to increase after adsorption of such acids as CO₂ or H₂S, and addition of SO₂ or NO₂ even leads to protonation of coadsorbed bases, such as ammonia, pyridine or 2.5-dimethylpyridine (DMP)¹. The same effect of induced Brønsted acidity was observed for Al₂O₃² and MgO³ exposed to H₂S. On the other hand, basicity of O atoms of silanol groups measured by adsorbed fluoroform, increases greatly in the presence of bases⁴. One could anticipate that interaction of acidic molecules with surface oxygen ions linked to cations should just the same affect the Lewis acidity of the latter. In this work, the dependence of strength of surface sites of CaO and ZrO₂ on the presence of adsorbed CO₂, SO₂ and SO₃, or of F⁻ ions has been studied by FTIR spectroscopy of adsorbed CO as a test. The role of studied phenomena in catalysis is discussed.

CO adsorption on pure CaO treated at 973 K results in the bands of "carbonite" CO₂²⁻ ions⁵ together with the bands of molecularly adsorbed carbon monoxide at 2155 - 2165 cm⁻¹. No other bands were detected at higher wavenumbers. However, if the sample is pre-exposed to CO₂, the carbonite bands do not appear and the band of adsorbed CO at low coverages shifts up to 2179 cm⁻¹. Even stronger effect with the frequency of adsorbed CO as high as 2184 and 2189 cm⁻¹, respectively, was observed after adsorption of SO₂ or SO₃ (Fig. 1). CO adsorption on CaO pre-exposed to CO₂ or SO₂ is not accompanied by OH band perturbation and addition of DMP does not lead to characteristic bands of protonated base molecules. Thus, the high-frequency CO band should be assigned to molecules coordinately bound to surface cations, whose electron-accepting ability is enhanced due to chemisorbed acids.

For pure ZrO₂ pretreated at 773 K the highest position of the band of adsorbed CO was detected at 2205 cm⁻¹, revealing initially strong Lewis acidity. However, for the ZrO₂ sample exposed before thermoevacuation to SO₃, leading to the formation of surface sulfate ions, the CO band shifts at low coverages up to 2211 cm⁻¹. CO adsorption on fluorinated zirconia (F-ZrO₂) prepared as described elsewhere⁶, reveals the highest band position of adsorbed CO even higher, at 2213 cm⁻¹. These results demonstrate the increase of Lewis acidity of surface cations caused by substitution of surface oxygen ions by CO₃²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ or F⁻ anions.

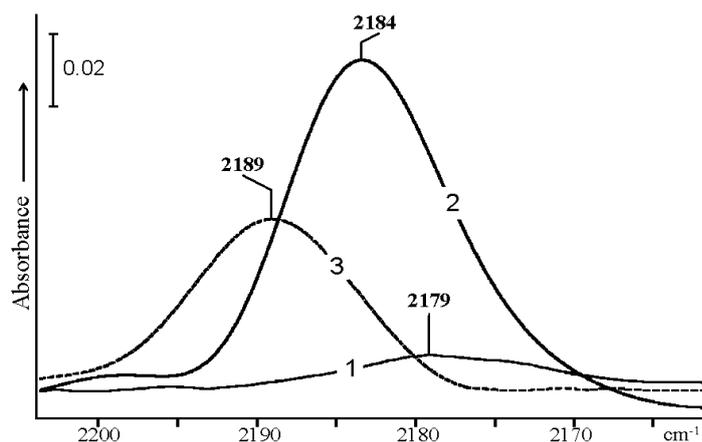


Figure 1. IR spectra of CO adsorbed at 77 K on CaO exposed to CO₂ (1), SO₂ (2) and SO₃ (3).

Effect of weakly adsorbed electron-accepting molecules upon the strength of cationic sites can be explained as a result of electron density shift from the cation towards the molecule. In our case the strongest effect was observed after the removal of weakly adsorbed CO₂, SO₂ or SO₃. The remaining chemisorbed species exist in the form of surface CO₃²⁻, SO₃²⁻ or SO₄²⁻ ions, and one can consider the surface as a layer of corresponding salt, which exhibit higher electron accepting ability of surface cations, as compared with oxides of the same metals.

In the electrostatic model, the increased frequency shift of adsorbed CO reflects the higher electric field of the cation surrounded by larger anions than O²⁻, such as CO₃²⁻ and SO₄²⁻, or when doubly-charged O²⁻ ions are replaced by single-charged halogen anions. This effect is consistent with superacidity of zirconia^{7,8} or other oxides⁹ doped with SO₄²⁻ anions, leading to high activity of sulfated catalysts, in particular, in isomerization of alkenes. The effect of induced Brønsted acidity suggests a new explanation of the promoting action of acidic gases in the reactions catalyzed by Brønsted sites.

Data on Lewis acidity increase after adsorption of acidic molecules provide a new explanation of the mechanism of superacidic properties of doped oxide catalysts and clarify the relation between acidic properties of cationic sites of oxides, salts and zeolites.

Acknowledgements. The work was supported by RFFI, grant 06-03-32836a and by the Federal Agency of Science and Innovations, contract No. 02.740.11.0214.

References:

- [1] Tsyganenko, A. A.; Storozheva, E. N.; Manoilova, O. V. *Catal. Today* 2001, 70, 59.
- [2] Travert, A.; Manoilova, O.V.; Tsyganenko, A.A.; Maugé, F.; Lavalley, J.C. *J. Phys. Chem.* 2002, 106, 1350.
- [3] Oliviero, L.; Leclerc, H.; Manoilova, O. V.; Blasin-Aube, V.; Maugé, F.; Kondratieva, E.V.; Poretsky, M. S.; Tsyganenko, A. A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48, 1237.
- [4] Storozheva, E. N.; Sekushin, V. N.; Tsyganenko, A. A. *Catal. Letters* 2006, 107, 185.
- [5] Babaeva, M. A.; Bystrov, D. S.; Kovalgin, A. Yu.; Tsyganenko, A. A. *J. Catal.* 1990, 123, 396.
- [6] Emeline, A. V. et al. *J. Phys. Chem. C.* 2009, 113, 4566.
- [7] Morterra, C. et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997, 93, 1179.
- [8] Ivanov, A.V.; Kustov, L. M. *Rossiiskij Khimicheskij Zhurnal* 2000, 44, 21.
- [9] Arata, K.; Hino, M. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984, 25, 143.

Upgrading of Low-Octane Gasoline over Elementoalumosilicate Catalyst

Alexander V. VOSMERIKOV^a, Baatar ULZII^{a, b}, Yakov E. BARBASHIN^a,

Murneren TUYA^b

^aInstitute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia

^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology Mongolian AS, Ulan-Bator, Mongolia

pika@ipc.tsc.ru

The processes of upgrading low-octane gasoline fractions of oils and gas condensates over high-silica ZSM-5 zeolites are the most promising small-capacity productions of high-octane gasoline. As opposed to the classical reforming they permit to obtain not an aromatic component which involves compounding but stable gasolines corresponding in content and quality to conditional commercial gasolines. These processes and involved catalysts are of great importance because of rigid requirements to gasoline quality. Nowadays the investigations in the field are directed to the development of new catalytic systems of elementoalumosilicates (EAS) with a structure of ZSM-5 zeolite containing different incorporated heteroelements, such as iron, indium, platinum group elements etc.

The purpose of the work was to investigate the acid and catalytic properties of the niobium-zirconiumalumosilicate catalyst with ZSM-5 zeolite structure in conversion of a straight-run gasoline oil fraction into high-octane gasolines. For this purpose the niobium-zirconiumalumosilicate with SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of 80 was hydrothermally synthesized. The concentration of niobium oxide in the zeolite was 0.5 wt. % and this of zirconium oxide was 2.5 wt. %. Crystallinity of a sample was determined by the method of IR-spectroscopy. Phase composition and zeolite structure were identified by the method of X-ray analysis. The sample obtained was mixed with 20 wt. % of pseudo-boehmite as a binding agent and then granulated 2 mm in diameter and 3-5 mm length. Acid properties of a catalyst were tested via temperature-programmed desorption of ammonia. The tests of catalytic reactivity of zeolites were carried out in a flow installation with a stationary catalyst layer ($V_{\text{cat.}} = 5 \text{ cm}^3$) at the reaction temperatures of 300-420 °C, space velocity of the raw material feed of 0.5-4.0 h⁻¹, pressure of 0.1-2.0 MPa, and hydrogen flow rate of 0.5-2.0 L/h. The reaction products were analyzed by gas chromatography. The octane numbers of gasolines were calculated from chromatograms and estimated from the refractive index. The thermal analysis of carbided catalysts was performed using Q-1500 derivatograph.

PP-30

The investigation of acid properties of the zeolite obtained has shown, that the sample exhibits acidic sites of two types: weak-acid (subacid) sites with the temperature of a peak maximum (T_{\max}) of 170 °C and strong-acid sites with $T_{\max} = 390$ °C. The total amount of acid sites was 476 $\mu\text{mol/g}$.

The straight-run gasoline oil fraction from Tsagaan-Els field (Mongolia) was used as a raw material: n-alkanes – 46.23; iso-alkanes – 21.59; naphthenes – 25.41 and aromatic hydrocarbons – 6.77. According to the research method (RM) the octane number was 38 points and the refractive index was 1.4138. It is evident from the data shown in the Table, that high octane gasolines are produced over the investigated catalyst at 360 °C and higher. The increase of the process temperature results in the increased yield of aromatic hydrocarbons and the decreased yield of n-alkanes with minor changes of iso-alkanes and naphthenes content in reaction products. The degree of conversion of initial raw material components increases with the contact time. The content of aromatic hydrocarbons in liquid reaction products increases, while the concentration of n- and iso-alkanes significantly decreases. The octane number of gasoline at the space velocity of raw-material feed of 1.0 h^{-1} is 91 points.

Table – Group content of gasolines, obtained over catalyst (LHSV=2 h^{-1} , P=0.1 MPa)

Products yield, wt. %	Temperature, °C				
	300	330	360	390	420
N-alkanes	22.85	16.08	12.64	6.83	6.28
Iso-alkanes	26.55	25.86	23.10	23.32	22.76
Alkenes	13.62	9.20	8.56	6.34	5.79
Naphthenes	23.32	23.38	22.65	22.00	20.28
Aromatic hydrocarbons	13.66	25.48	33.05	41.51	44.89
Yield, %	94.5	84.0	73.0	62.7	57.6
Octane number	67	78	85	90	92

The increase of pressure in reactor up to 1.0 MPa at 360 °C upgrades octane number of obtained gasoline up to 90 points whereas the yield of gasoline decreases to 58.8%. One observes no improvements in fuel performance at further increase of pressure up to 1.5-2.0 MPa. The process carried out at hydrogen circulation 0.5 L/h without pressure has practically no effect on either quantitative or qualitative compositional changes of gasoline obtained. However, the amount of coke deposited on the catalyst surface, decreases. Thus, the data obtained testify, that the niobium-zirconiumalumosilicate catalyst is rather promising for upgrading of a straight-run gasoline oil fraction with a high content of n-alkanes. Varying process conditions, one can obtain gasoline of required quality at higher yield.

Acknowledgments. The work was supported by the Integration project of the SB RAS № 50.

Mechanochemical Synthesis of LaSrFeO₄ Nanophase Surface Composites in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} Perovskites

Irina S. YAKOVLEVA, Alexander N. NADEEV, Lyubov A. ISUPOVA

Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

irga@catalysis.ru

Mixed oxides with perovskite structure are widely used in different high-temperature applications as catalysts, cathode materials of SOFCs, membrane materials etc. Mechanochemical (MC) method is known as very promising approach for perovskite preparation. The most apparent advantages of this technology are the absence of wastewater and decrease of the temperature and duration of calcination required for obtaining of product-perovskites. In this communication the conditions of synthesis of nanophase surface composites are discussed.

Two different series of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} perovskites ($0 \leq x \leq 1$) were prepared from La₂O₃, Fe₂O₃ and Sr(NO₃)₂·6H₂O or SrCO₃ by powder mixture preliminary mechanic treatment following by calcination at 1100-1200 °C for 4 hours: nitrate (N) and carbonate (C) series, correspondingly. XRD, HREM, TA, BET, SIMS, TPR, differential dissolution method were used for samples characterization. Catalytic activity in the reactions of CO and CH₄ oxidation in an excess of oxygen was determined using flow installations and GC analysis. Reactivity of perovskites was studied by H₂-TPR studies performed in a flow setup equipped with a thermal conductivity detector with preliminary pretreating of samples by flow of oxygen.

Detail investigations of the surface/bulk composition, structure in both series revealed the influence of Sr precursor: different types of nanocomposites are obtained. The speciality of phase composition in nitrate series perovskites is in formation of supported LaSrFeO₄ phase on the surface of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} perovskites for samples $0.2 \leq x \leq 0.75$ (**Figure 1**). Oxides of carbonate series are single-phase perovskites La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} excepting samples situated in the region of morphotropic phase transition ($0.3 \leq x \leq 0.4$) and comprised of cubic and orthorhombic phases La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} [1].

Comparison of reactivities of series also pointed out on influence of microstructure peculiarities obtained by using of different Sr precursor. Studies on catalytic performances of systems revealed that in perovskite of carbonate series the Sr-substitution leads to the decreasing of specific catalytic activity (SCA) value in CH₄ oxidation process (**Figure 2a**). In

PP-31

contrary to carbonate series, for samples of nitrate series SCA value reaches its maximum on the sample with $x=0.75$ characterized by maximum amount of randomly distributed anion vacancies and presence of supported LaSrFeO_4 nanocomposites on the surface (**Figure 2b**).

So, elevated catalytic performances of perovskites characterized by the presence of supported LaSrFeO_4 nanocomposites on the surface are probably connected with the mobility of lattice oxygen in these composites.

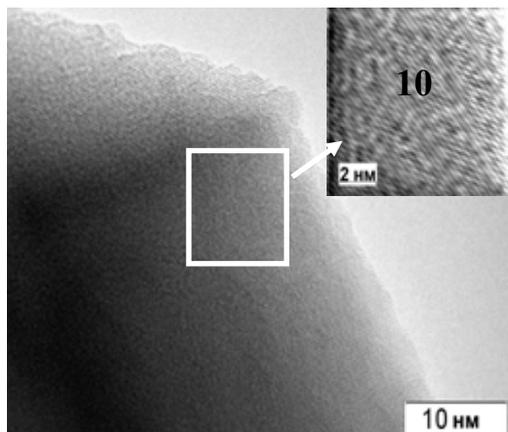
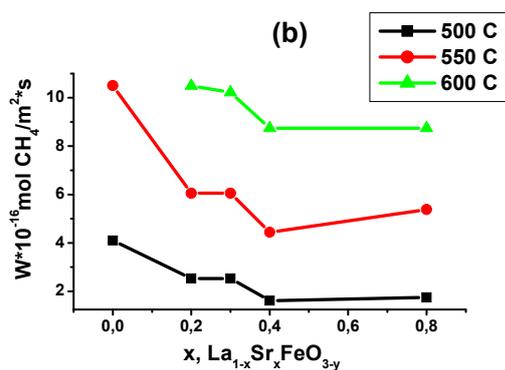
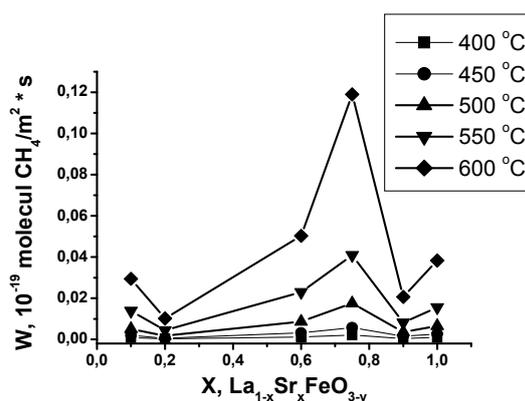


Figure 1. HREM of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ (nitrate series)



(2a) Carbonate $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ series



(2b) Nitrate $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ series

Figure 2. Catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ perovskites in methane oxidation

Thus, the influence of Sr containing precursor on the surface/bulk composition and real structure of perovskites was revealed. Data on TPR H_2 reductivities and catalytic properties of given oxides in oxidation processes of CO and CH_4 were discussed taking into account the real structure/microstructure of the samples.

References:

1. Nadeev A.N, Tsybulya S.V., Shmakov A.N., Kryukova G.N., Yakovleva I.S., Isupova L.A., *Journal of structural chemistry* 2007, 48 (6), 1170

Influence of Preliminary Preparation Raw Materials on the Texture of Beforhydropurification Catalysts

M.P. YUNUSOV, G.A. GASHENKO, Kh.A. NASULLAEV, E. MIRZAEVA,

Z.A. TESHABAEV

*A. Sultanov Uzbek Scientific-Research Institute of Chemistry and Pharmaceutics, Tashkent,
Uzbekistan*

myunusov_uz@rambler.ru

At elaboration of effective catalysts for hydropurification of heavy oil raw materials - deasphalted residue of distillation of oil with high content of sulfur and high concentration of resin-asphaltenic substances it is necessary to use some supports with developed structure of macropores. One of the variants of formation of systems with transports pores with radiuses 20-80 nm is a synthesis of supports by mixing components differing by aggregate dimensions which are remained at conditions of formation of forming paste. By this reasons we have investigated the influence of agglomerates dimensions obtained from enriched Angren caoline of mark AKF-78 and Al₂O₃-waste of polyethylene production, containing in it's composition some vanadium and titanium on the properties of alumino-caoline carriers.

Optimal conditions of preliminary treatment of initial raw materials to obtain narrow fractions with dimensions 0.63÷0.40, 0.40÷0.31, 0.31÷0.10, 0.10÷0.063 mm were determined and also the degree of their hydrolytical stability in range of pH 2-9 (imitated conditions of support synthesis) was valued. It was determined that the degree of amorphization in neutral medium of wide fraction with particles with diameter 1.0÷1.31 mm, obtained by crushing of spherical granules of waste has increased from 1.1 to 3.6% at thermooxidation regeneration at 400, 500 and 700 °C. At thermotreatment of caoline AKF-78 at 500°C the particle aggregation of fractions with diameter 0.043 mm was observed with forming of 12% stabile aggregative particles with diameter more than 0.063 mm.

Comparison of textural parameters of samples produced on the base of mixing of narrow fractions of caoline and waste of Al₂O₃, with Al(OH)₃ agglomerations has shown a possibility of regulation of macropores volume with obtaining mechanically stable granules, obtained as hollow cylinders with diameters 15-20 mm which are necessary to obtain catalysts of demetallization. By results of asphaltens adsorption from toluene solutions the optimal sample wide pore support with bimodal distribution of pores diameter was choused.

Процесс исследования активности катализаторов с применением компьютера

**А.М. АЛИЕВ^а, У.А. АБАСОВА^б, Э.М. МАМЕДОВ^а, С.М. МЕДЖИДОВА^а,
Р.М. КАСИМОВ^а, Г.С. АЛИЕВ^а**

^аИнститут химических проблем им. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан

^бАзербайджанская государственная нефтяная академия, Баку, Азербайджан

Важнейшую роль в химическом производстве играют каталитические процессы, в связи с чем, повышение эффективности катализаторов и сокращение сроков их исследований имеют большое научно-практическое значение. Выбор оптимального состава каталитической системы и исследование ее активности являются одним из важных и наиболее трудоемких этапов при разработке и проектировании новых химико-технологических процессов и производств. Многообразие факторов, оказывающих влияние на принятие безальтернативного решения о применимости той или иной каталитической системы, требует проведения больших по объему многоплановых исследований, сопряженных с определенными трудностями. Одним из путей интенсификации таких исследований является оптимальная организация и автоматизация проведения экспериментальных работ с применением персонального компьютера (ПК).

В Институте Химических Проблем (ИХП) НАНА разработана многореакторная автоматизированная экспериментальная химико-технологическая установка, позволяющая проведение одновременного исследования до 10 образцов катализаторов связанная с ПК. Данная установка была применена при подборе оптимального состава и исследовании активности катализаторов, используемых в перспективных гетерогенно-каталитических процессах окислительного превращения алифатических спиртов, разработанных в лаборатории «Катализ на цеолитах» ИХП. В данной работе в качестве модельной была выбрана реакция газофазного окисления метилового спирта молекулярным кислородом в муравьиную кислоту.

С целью поиска активных катализаторов для осуществления этого процесса были изучены свойства мезопористых катализаторов, полученных модифицированием цеолитов катионами переходных элементов методом ионного обмена. Использовались деалюминированные формы природных цеолитов клиноптилолита и морденита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8,68$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9,6$), а также синтетические цеолиты, модифицированные катионами меди и палладия NaA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,0$), CaA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,2$), NaX ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,9$), NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,2$). В исходной позиции в реакторах автоматизированной установки размещались исследуемые образцы катализаторов, а

временные режимы исследования их активности вводились программно в ПК. Работа реакторов проводилась последовательно; при этом в пределах одного временного цикла работы очередного реактора выполнялись последовательно следующие этапы: активация помещенного в реактор катализатора, его продувка азотом, установка и стабилизация подачи реагентов в реактор, съем и ввод в хроматограф на анализ исходной смеси реагентов. Исследование каталитической активности проводилось в широких диапазонах варьирования температуры $T=70-280^{\circ}\text{C}$, объемных скоростях подачи реакционной смеси $800-3300\text{ч}^{-1}$, мольных соотношениях реагентов и газоразбавителя (азота) $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2$ равными $1:(0,5 \div 3):(1 \div 3)$. Наилучшие результаты были получены при температуре реакционной зоны $T = 115^{\circ}\text{C}$, объемной скорости $V=1500\text{ ч}^{-1}$, парциальном давлении $P_{\text{O}_2}=0,26$ атм, парциальном давлении $P_{\text{CH}_2\text{O}}=0,21$ атм, мольном соотношении $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2 - 1:1:2$, весе катализатора $G_{\text{кат}} = 2,2$ г

Оценка самой активности катализаторов проводилась по процентному содержанию «У» муравьиной кислоты в продуктах модельной реакции. При проведении этих исследований использовались разработанные программные средства решения задач регрессионного моделирования и оптимизации. На первом этапе для каждого из образцов катализатора, исследования проводились в соответствии с планом полного факторного эксперимента, что позволяло быстрое выхождение в оптимальную область выхода муравьиной кислоты. Из значений отклика «У» и нормированных независимых переменных «Х» были определены коэффициенты уравнений регрессии, оценена их значимость и проведена проверка адекватности полученных моделей экспериментальным данным. Как правило, из-за малозначимости коэффициентов взаимодействия уравнения регрессии сводились к уравнениям первой степени. На следующем этапе экспериментальных исследований проводился поиск оптимальной области выхода муравьиной кислоты с использованием программы крутого восхождения по Боксу-Вильсону. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наилучшие результаты достигаются на катализаторе, синтезированном на основе природного морденита методом ионного обмена, содержащем 0,1 мас.% Pd^{2+} . Данный катализатор проявляет наиболее высокую активность в реакции парциального окисления метилового спирта в муравьиную кислоту. Выход муравьиной кислоты на данном катализаторе составляет 43%. Таким образом, применение автоматизированной химико-технологической экспериментальной установки и программного обеспечения по оптимальным методам планирования и управления при подборе активного катализатора для процесса окислительного превращения метилового спирта в муравьиную кислоту позволил сократить сроки его проведения, по сравнению с ручным, повысить эффективность и качество проводимых исследований.

Каталитические свойства нанесенных систем на основе наночастиц платины, полученных в обратномцеллярных растворах

А.Ю. АНТОНОВ, М.О. СЕРГЕЕВ, А.А. РЕВИНА, О.А. БОЕВА

Российский химико-технический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Zest-alant@mail.ru

Атомная отрасль нуждается в изотопах водорода (дейтерий и тритий), а также в тяжелой воде. Одним из способов получения тяжелых изотопов водорода является криогенная ректификация, одной из стадий которой является каталитическое разложение молекул HD, HT, DT. Поиск низкотемпературного катализатора для данного процесса является актуальной задачей и целью данной работы.

Как известно, увеличение дисперсности нанесенного металла сопровождается ростом доступной для реагентов поверхности, что часто приводит к повышению активности катализаторов.

Нами разработан способ получения наночастиц Pt в обратномцеллярных растворах и синтез высокодисперсных катализаторов: Pt^{миц}/γ-Al₂O₃. Наночастицы металлов образуются при радиационно-химическом восстановлении их ионов в обратномцеллярных системах Meⁿ⁺/H₂O/ацетон/бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия(АОТ)/изооктан. Контроль за процессами образования, стабилизации и адсорбции из растворов на носитель осуществлялся методом спектрофотометрии.

В качестве носителя для наночастиц выбран гамма-оксид алюминия марки "Трилистник", выпускаемый Редкинским катализаторным заводом. Выбор данного носителя обусловлен наличием высокоразвитой поверхности (200÷220 м²/г) и такой системой пор, которая должна обеспечивать прочность закрепления наночастиц на носителе. Система пор представлена следующими типами пор: 1) гексагональные, размером 1000 нм, идущие строго от периферии к центру гранулы 2) каналные поры, размером 4÷10 нм, составляющие ~ 90% от общего объема пор.

Катализаторы на основе наночастиц Pt изучены в отношении двух реакций:

- изотопного обмена в молекулярном водороде: H₂+D₂ ↔ 2HD,

- орто-пара конверсии протия: o H₂ ↔ p H₂.

Поверхность наночастиц Pt рассчитана по данным низкотемпературной хемосорбции водорода (77 К).

Исследование образцов $Pt^{mic}/\gamma-Al_2O_3$ в отношении реакции изотопного обмена, проведенное в широком интервале температур от 77К до 350К, показало наличие двух температурных областей, в которых каталитический процесс протекает по различным механизмам с разными значениями энергии активации:

1) интервал 77К÷110К - с энергией активации, близкой к нулю, что позволяет нам постулировать механизм или протекания реакции изотопного обмена,

2) интервал 110К÷ 300К, в котором наблюдается энергия активация 4,1÷7,6 кДж/моль, что позволяет постулировать механизм Ридила протекания реакции изотопного обмена.

Сравнение каталитических свойств катализаторов $Pt^{mic}/\gamma-Al_2O_3$, полученных из растворов с различными размерами мицелл не выявило значимых различий. Сравнение каталитических свойств катализаторов $Pt^{mic}/\gamma-Al_2O_3$ с аналогичными системами полученными методом пропитки показало, что в исследованном интервале температур последние практически на порядок менее активны. Кроме того для $Pt/\gamma-Al_2O_3$, полученного методом пропитки, наблюдается постоянство энергии активации в исследованном интервале температур.

Из изложенного выше можно сделать вывод об уникальности каталитических свойств наночастиц металлов, полученных в обратномицеллярных растворах, и о перспективности дальнейшего изучения свойств катализаторов, полученных на их основе.

Литература:

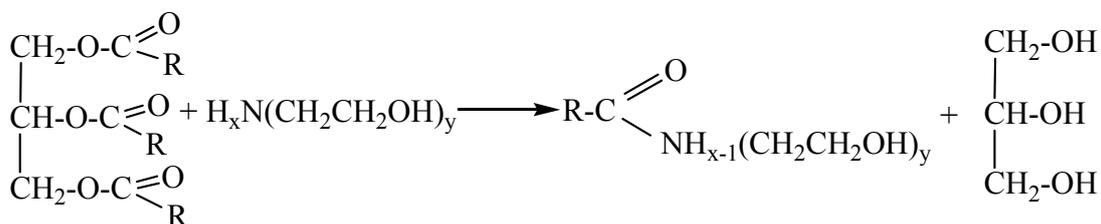
[1] Боева О.А., Антонов А.Ю., Ревина А.А, Сергеев М.О., Шаймухаметова Г.Р., Жаворонкова К.Н. Наночастицы платины в качестве катализатора изотопного обмена в молекулярном водороде. Сборник докладов XIII Международной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных нанотехнологиях» (2-5 октября апреля 2009г., Ершово)

Каталитическое взаимодействие триглицеридов растительных масел и этаноламинов

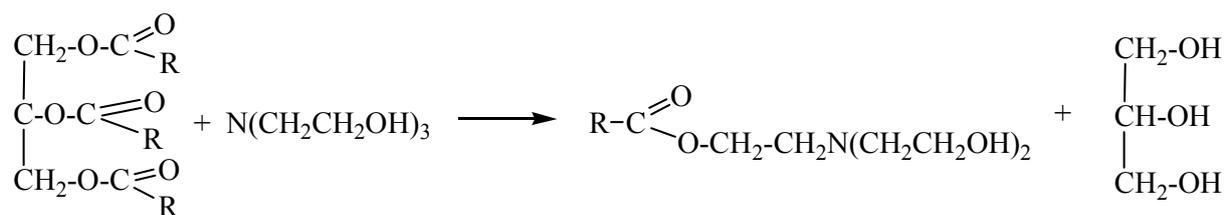
**З.Г. АСАДОВ, Р.А. РАГИМОВ, Н.В. САЛАМОВА, И.А. ЗАРБАЛИЕВА,
Г.А. АХМЕДОВА**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
revan_chem@mail.ru*

Как известно, нефтесобирающие и диспергирующие реагенты, используемые для удаления тонких нефтяных пленок с водной поверхности, наряду с эффективным действием, должны быть экологически безвредными. Весьма подходящим сырьем для их получения можно считать триглицериды растительных масел (кукурузного, оливкового, льняного, подсолнечного, хлопкового). Так, в результате взаимодействия этих триглицеридов с этаноламинами в присутствии кислотных или основных катализаторов получают различные поверхностно-активные вещества (ПАВ):



где $x=1,2$; $y=0,1$

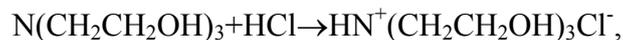


где R-фрагмент высшей карбоновой кислоты.

Как видно из первой реакционной схемы, при взаимодействии триглицеридов с моно- и диэтаноломином образуются моно- и диэтилоламиды соответствующих фракций масляных кислот, а при взаимодействии с триэтаноломином (ТЭА) получается триэтаноламинный эфир масляных кислот (в виде фракции). Эти реакции протекают под каталитическим воздействием HCl при температуре 90-100 °C. С помощью ИК-спектральных и рефрактометрических исследований, а также химических методов

анализа установлено, что в этом случае к основному продукту реакции примешиваются продукты полупревращения - моно- и диглицериды.

Вероятно, HCl оказывает каталитическое действие после образования гидрохлоридной соли с этаноламинами. Для подтверждения этого предположения была синтезирована соль ТЭА с HCl



которая оказалась эффективным катализатором в соответствующих реакциях. Ввиду того, что этаноламины обладают основными свойствами, они сами могут оказывать каталитическое действие на ход реакций. Так, при 90-100 °С в отсутствие HCl в качестве катализатора реакция протекает медленно и с образованием большого количества моно- и диглицеридов. При повышении температуры до 150-160 °С количество моно- и диглицеридов снижается почти до нуля, а выход этилоламидов и триэтаноламинного эфира увеличивается до практически количественного. Предельно высокие выходы моноэтилоламидов наблюдаются также при использовании в качестве катализатора пиридина, пиперидина и гидроксида натрия (температура 140 °С).

Как видно, указанные реакции относятся как к кислотно-, так и основно-катализируемым реакциям.

Установлено, что полученные этилоламиды и триэтаноламинные эфиры обладают высокой поверхностной активностью и их растворы снижают поверхностное натяжение на вышеуказанной границе раздела фаз от 46.0-46.5 мН/м до ~1.1 мН/м. Указанные реагенты обладают высокой нефтесобирающей и диспергирующей способностью по отношению к тонким пленкам Раманинской нефти на поверхности различных (дистиллированной, пресной, морской и пластовой) вод.

Олигомеризация додецена-1 в олигоалкилнафтеносые масла в присутствии новых ионножидкостных каталитических систем

А.Г. АЗИЗОВ, Р.В. АЛИЕВА, Х.Г. АСКЕРОВА, Б.М. АЛИЕВ,
С.Ф. АХМЕДБЕКОВА

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан
xayala_550@rambler.ru*

К синтетическим смазочным маслам, в частности, полиальфаолефиновым (ПАО), предъявляются жесткие требования по степени их остаточной ненасыщенности, что связано с требованиями по термоокислительной стабильности масел. Разработка новых каталитических систем, позволяющих получать ПАО масла с заданным комплексом физико-механических и термоокислительных свойств, имеет большой научный и практический интерес. В последние годы в этом направлении широко исследуются экологически приемлемые ионные жидкости, имеющие возможность повторного применения в качестве катализаторов олигомеризации и полимеризации с получением целевых продуктов с уникальными свойствами [1-3].

Представленный доклад охватывает результаты исследований по получению нового класса масел, в частности, высококачественных олигоалкилнафтеносых масел с высокими показателями индекса вязкости и практически несодержащих ненасыщенных связей, в присутствии хлороалюминатных ионных жидкостей (ИЖ) и их модифицированных форм с титан-фенолятными комплексами (ТФ). Синтез ИЖ проводили взаимодействием $AlCl_3$ с диэтиламингидрохлоридом при мольном соотношении 1,3÷1,7:1. ТФ был синтезирован взаимодействием 2,6-ди-(2',6'-ди-изопропилфенилметиленамин)-4-(метилциклопентил)-фенольного соединения с $TiCl_4$ с помощью простого, одностадийного способа [4]. Синтезированный комплекс был растворен в ИЖ в весовом соотношении 0,001:1 и таким образом, были приготовлены новые каталитические системы (ИЖ+ТФ), представляющие собой вязкие жидкости при комнатной температуре.

Олигомеризация додецена-1 проводилась с участием ИЖ и ИЖ+ТФ в среде инертного газа, при температуре 18-60°C, в течение 3 часов. Так как процесс олигомеризации является двухфазным, после завершения реакции олигомеризации легко отделяется от катализатора с целью его повторного использования. Выход продуктов олигомеризации составляет 75-80 масс. % .

ИК-спектры полученных продуктов олигомеризации были сняты на спектрофотометре «М-80», в области $700-4000\text{ см}^{-1}$, а также проводились гель-проникающий хроматографический (ГПХ), дифференциально-сканирующий калориметрический (ДСК) и ЯМР анализы.

В ИК-спектрах не были обнаружены полосы поглощения 910 см^{-1} , 965 см^{-1} , 1640 см^{-1} , характерные для ненасыщенных связей. Отсутствие ненасыщенных связей в структуре продуктов олигомеризации или их незначительные значения подтверждались также определением йодного числа продуктов ($0,042-0,75\text{ мг I}_2/100\text{ г продукт}$), что намного меньше теоретических показателей. Из-за отсутствия сигналов двойных связей при 1640 см^{-1} , наблюдаемая полоса поглощения при 890 см^{-1} , была отнесена к изолированному водороду нафтенового кольца. Наблюдаемые слабые полосы поглощения 970 см^{-1} и 1020 см^{-1} , также отнесены к колебательным движениям углеродного скелета нафтеновых колец [5]. Эти выводы доказаны также результатами ЯМР-спектрального анализа. Сигналы в области 1.50-2.10 м.д. в ЯМР спектрах отнесены к резонансным поглощениям нафтенового фрагмента. После сильного усиления (в 16 раз) сигналов в области 4.8-5.5 м.д. соответствующих ненасыщенным структурам, были обнаружены очень слабые полосы поглощения, что указывало на отсутствие или на незначительное содержание двойных связей.

В результате ГПХ анализов установлено, что продукты олигомеризации, полученные в присутствии ИЖ, имеют молекулярный вес- $M_w=4820$, $M_n=4310$, а в присутствии ИЖ+ТФ $M_w=6890$, $M_n=5300$. В обоих случаях показатели молекулярно-массового распределения узкие и составляют $M_w/M_n=1.12-1.3$. Температура стеклования, установленная по ДСК анализу составляет ($-50\div-35\text{ }^\circ\text{C}$).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при олигомеризации, додецена-1 в присутствии изученных ИЖ и ИЖ+ТФ каталитических систем возможно получать, в основном, синтетические высоковязкие (при $40\text{ }^\circ\text{C}$ $80 - 285, 94\text{ мм}^2/\text{с}$; при 100°C $10 - 30,5\text{ мм}^2/\text{с}$), высокоиндексные (111 – 128 ед.) углеводородные масла олигоалкилнафтенового типа. Добавление Ti-фенолятных металлкомплексов в синтезированные хлороалюминатные ионные жидкости приводит к увеличению средних молекулярных масс и выхода полученных олиго-алкилнафтеновых углеводородов.

Литература:

- [1] A.Forestiere., H.Olivier-Bourbigou., L.Saussine // Oil & Gas Science and Technology 2009, 6(64), P 649-667
- [2] А.Н. Azizov // Processes of petrochemistry and Oil Refining 2002, 2(9), P 6
- [3] Р.В. Алиева // Процессы нефтехимии и нефтепереработки 2006, 2(25), С 30
- [4] Patent № a20090279
- [5] Л. Беллами // Инфракрасные спектры сложных молекул 1963, С 25.

Гидрирование полиальфаолефиновых масел

А.Б. АУЕЗОВ, Ж.А. БИЖАНОВ, С.К. ТОКТАСЫНОВ, А. НУРАКИШЕВ,

М. ТЮЛЕГЕНОВ

ТОО «ПолихимТех-Алматы», Алматы, Республика Казахстан

E-mail: auyezov_ali@mail.ru

К синтетическим смазочным маслам, в частности, полиальфаолефиновым, предъявляются жесткие требования по степени их остаточной ненасыщенности, что связано с требованиями по термоокислительной стабильности масел.

Разработанные нами нанесенные низкопроцентные палладиевые катализаторы проявляют высокую активность при гидрировании полиальфаолефинов (ПАО) различной молекулярной массы ПАО-2, ПАО-10, ПАО-12 (производства ОАО «ТатнефтьНижнекамскнефтехимОйл»). Катализаторы позволяют существенно понизить температуру процесса с 250 до 120 °С, а давление водорода с 2,5 МПа до 1,0 МПа, по сравнению с ныне используемым никелевым катализатором. При этом достигается значительное (в 2-5 раз, в зависимости от гидрируемого ПАО) сокращение продолжительности процесса. Физико-химические характеристики гидрированных продуктов соответствуют требованиям ТУ. В таблице 1 приведены характеристики гидрированного ПАО-2.

Таблица 1.

№ п/п	Наименование показателей	Значения для марки по ТУ	Фактическое значение	Методика испытания
1	Вязкость кинематическая, мм ² /с, при темп-ре 100°С, в пределах	1,7 – 2,0	1,74	ГОСТ 33 или ASTM D 445
2	Вязкость кинематическая, мм ² /с, при темп-ре 40°С, не более	6,0	5,22	ГОСТ 33 или ASTM D 445
3	Бромное число, г Br ₂ /100 г	0,2	0,15	ГОСТ 8997
4	Температура застывания, °С, не выше	-40	< -59	ГОСТ 20287
5	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, не более	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 5985
6	Цвет на колориметре ЦНТ, единиц ЦНТ, не более	0,5	0	ГОСТ 20284

Бромное число гидрированного ПАО-12 составляет 0,35.

Планируется проведение опытно-промышленных испытаний катализаторов на ОАО «ТатнефтьНижнекамскнефтехимОйл».

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального инновационного фонда Республики Казахстан (грант 4-гф/08).

Наблюдается изменение цвета, вязкости, появляется характерный эфирный запах. Исходя из этих результатов, можно заключить, что появление в реакционной системе HCl оказывает ингибирующее влияние на процесс как оксипропилирования, так и хлорокиспропилирования высших алифатических одноосновных спиртов.

Каталитическое хлорокиспропилирование спиртов C_7H_{15} , C_8H_{17} , C_9H_{19} , $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{15}H_{31}$ с помощью ХЭП осуществляли в присутствии гидроксида натрия, который брали в количестве 1 % мас. от спирта и вводили в небольшом количестве этилового спирта при 140-160 °С в течение 20-25 часов. Мольное соотношение исходных реагентов спирт: ХЭП варьировали в широком интервале (1:1 – 1:7.5). В большинстве случаев конечные выходы близки к количественному ($n=1.0 - 7.5$). Синтезированные эфиры представляют собой слегка маслянистые жидкости бледно-лимонного цвета с характерным эфирным запахом. Они охарактеризованы рядом физико-химических показателей, в том числе, гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) рассчитанные по системе Дэвиса [2]. Сравнение ГЛБ хлорокиспропиловых и оксипропиловых эфиров спиртов C_7 - C_9 [3] указывает на более высокую гидрофобность первых.

Идентификация состава и структуры полученных хлорокиспропиловых эфиров осуществлена методами ИК-, ПМР-спектроскопии, дериватографии, дифференциально-сканирующей калориметрии.

Сталагмометрическим методом на границе керосин-вода изучены поверхностно-активные свойства этих продуктов. Выявлено, что растворы снижают поверхностное натяжение от 46.0 - 46.5 (без ПАВ) до 2.4 мН/м.

Синтезированные продукты обладают способностью эффективно собирать и диспергировать тонкие (до 0.165 мм) нефтяные пленки с поверхности вод с различной степенью минерализации, что очень важно для поддержания экологического равновесия среды.

Литература:

- [1] Асадов З.Г., Агазаде А.Д., Ахмедова Г.А., Барзегар М.З. Исследование влияния длины цепи олигомеров на основе эпоксисоединений на их нефтесобирающую способность // Нефть и газ. 1998. № 3-4. С. 38-42.
- [2] Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Санкт-Петербург: «Профессия», 2005, 239 с.
- [3] Асадов З.Г., Агазаде А.Д., Ахмедова Г.А. Синтез и свойства некоторых неионогенных ПАВ на основе производных алифатических спиртов // Нефтехимия. 2000. т. 40. №2. С.135-139.

**Получение и исследование физико-химических свойств
низкомодульных цеолитов типа ZSM-5**

**Людмила Н. ВОСМЕРИКОВА, Александр В. ВОСМЕРИКОВ,
Наталья В. РЯБОВА**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти
Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Синтетические цеолиты семейства пентасил находят все большее применение в качестве катализаторов целого ряда процессов нефтепереработки и нефтехимии, среди которых наибольший практический интерес представляет облагораживание низкооктановых бензиновых фракций нефтей и газоконденсатов, а также новый процесс получения ароматических углеводородов из природного и попутного нефтяного газов. Исследования в этих направлениях ведутся во многих научных центрах как в России, так и за рубежом, а интенсивность их не снижается на протяжении вот уже нескольких десятков лет после получения новых высококремнеземных цеолитов серии ZSM. Целью данной работы являлось разработка способов синтеза высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) с низким силикатным модулем и исследование их физико-химических свойств.

Высококремнеземные цеолиты с силикатным модулем (М) от 15 до 40 синтезировали из щелочных алюмокремнегелей с использованием гексаметилендиамина в качестве органической добавки. Источником кремния служило жидкое стекло, а алюминия – азотнокислый алюминий. Качество синтезированных цеолитов контролировали с помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры образцов снимали на ИК-фурье спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках с KBr в области 2000-400 см⁻¹. Фазовый состав цеолитов определяли методом рентгеновской дифрактометрии, съемку проводили на дифрактометре ДРОН-3М на Cu_α-излучении с Ni-фильтром. Кислотные свойства ВКЦ изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака.

На рис. 1 приведены ИК-спектры синтезированных низкомодульных цеолитов. Полосы поглощения основных колебаний тетраэдров [(Al, Si)O₄]-каркаса находятся в средней области ИК-спектра. Наиболее интенсивные полосы поглощения в области частот 950-1250 и 420-500 см⁻¹ относятся к колебаниям внутри тетраэдров. Валентным колебаниям, в которых участвуют в основном алюмо- и/или кремнекислородные

тетраэдры, отвечают полосы поглощения в области $650-820\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при $420-500\text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям (Si, Al-O₄). Полоса поглощения в области $550-560\text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием sdвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяет структуру цеолита. Наличие данной полосы

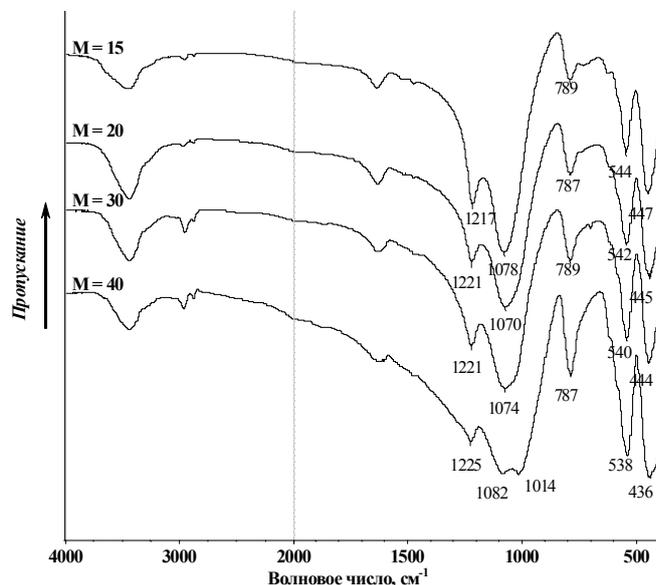


Рисунок 1 – ИК-спектры низко модульных цеолитов.

в спектрах всех синтезированных образцов говорит о принадлежности их к семейству типа ZSM-5. С увеличением содержания алюминия в цеолите полосы поглощения в области $420-550\text{ см}^{-1}$ смещаются в высокочастотную область. Отношение интенсивностей полос поглощения при 550 и 450 см^{-1} позволяет судить о чистоте синтезированных цеолитов и степени их кристалличности. Для всей серии исследуемых образцов отношение

$I_{550}/I_{450} > 0,8$, что указывает на их высокую степень кристалличности. Отсутствие полосы поглощения при 960 см^{-1} также подтверждает высокую степень кристалличности полученных цеолитов.

Результаты рентгенографических исследований синтезированных низко модульных цеолитов показали, что положение и относительная интенсивность линий идентичны набору линий, характерных для эталонного образца цеолита ZSM-5.

Каталитические свойства цеолитов при превращении углеводородов различных классов связывают с наличием на их поверхности кислотных центров. Исследования кислотных свойств полученных образцов показали, что они характеризуются достаточно высокой концентрацией кислотных центров. Наибольшее количество кислотных центров наблюдается для цеолита с $M=15$ и составляет 1171 мкмоль/г . Данный образец характеризуется и наибольшей силой кислотных центров. С уменьшением содержания алюминия в структуре цеолита происходит снижение общей концентрации кислотных центров, и, в большей степени, за счет уменьшения количества слабых кислотных центров. Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения высококремнеземных цеолитов с низким силикатным модулем, характеризующихся высокими качественными показателями.

**Феноксиминные титан(IV) дихлоридные комплексы в
полимеризации высших α -олефинов**

**С.Ч. ГАГИЕВА^a, О.В. СМИРНОВА^b, В.А. ТУСКАЕВ^a, М.В. СОЛОВЬЕВ^a,
Н.А. КОЛОСОВ^a, Д.А. КУРМАЕВ^a, Б.М. БУЛЫЧЕВ^a, Н.М. БРАВАЯ^c**

^a*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

^b*ООО «НИОСТ», Томск, Россия*

^c*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московская обл., Россия
tuskaev@yandex.ru*

Гомогенные каталитические системы, используемые для проведения полимеризации в газовой фазе или в суспензии, обладают рядом существенных недостатков. В отличие от гетерогенных металлоценовых и постметаллоценовых пре-катализаторов для их активации необходимо использовать большой (от 1:1000 до 1:10000) избыток метилалюмоксана (MAO) по отношению к соединению переходного металла. Стоимость MAO на несколько порядков выше стоимости обычных алюминийорганических соединений, используемых в классическом катализе Циглера-Натта, что заметно ухудшает экономику всего каталитического процесса. Поэтому, несмотря на заметное снижение активности, все реальные технологии ориентированы на иммобилизацию гомогенных катализаторов на носители различной природы.

Нами разработан способ иммобилизации феноксиминного титанового катализатора на хлористый магний. Показано, что каталитическая активность гетерогенизированного бис(феноксиминного) катализатора в реакции полимеризации октена-1, падает в 3-4 раза по сравнению с гомогенной каталитической системой (2-2,2 т полимера/моль Ti, против 400-660 кг полимера/моль Ti). Образующиеся полимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение при уменьшающейся молекулярной массе полиолефинов. При уменьшении мольного отношения Al/Ti от 1000 до 250 наблюдается уменьшение значений среднемассовой и рост среднечисленной молекулярных масс. При этом ММР становится более узким.

Анализ спектров ¹³C ЯМР полигексенов, полученных с использованием гомогенного катализатора, показал, что образуются синдиообогащенные полимеры. В случае гетерогенного катализатора происходит образование изотактического полигексена с содержанием изотактических пентад *ttttt* около 55-80 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ №09-03-01060-а и 09-03-12265-офи_м).

Роль продуктов уплотнения в процессе превращения бутиленов на цеолитном катализаторе

**Ф.А. ГАШИМОВ, П.А. НАДЫРОВ, Х.Н. ГУЛИЕВА, А.Я. МЕЛИКОВА,
Д.И. МИРЗАИ**

*Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку, Азербайджан
parviznadirov@rambler.ru*

Как известно, в зависимости от характера процесса и от природы катализаторов в ходе реакции на поверхности катализатора могут отлагаться продукты уплотнения с различной структурой. Эти продукты уплотнения (ПУ) на активность катализатора могут влиять по-разному.

Вопросу изучения превращения низших олефинов посвящено много исследовательских работ, но при этом мало внимания уделялось образованию ПУ в ходе процесса в целом. Кроме того, имеющаяся информация о влиянии ПУ на каталитическую активность катализаторов носит противоречивый характер. В связи с этим вызывает определенный интерес изучение накопления на поверхности катализатора ПУ и влияния их на активность цеолитсодержащих катализаторов. В представленной работе изучено превращение бутиленов на H-форме высококремнеземного цеолитного катализатора (НВЦК) и влияние ПУ на его активность и кислотные свойства.

Активность катализатора изучали на лабораторной проточной установке, снабженной реактором с катализатором объемом 1 см³ при атмосферном давлении. Количество ПУ и кислотные свойства исходных и закоксованных при различных температурах образцов катализаторов определяли на гравиметрической установке Мак-Бена. Анализ продуктов реакции проводили хроматографически на хроматографе ЛХМ-8МД и спектроскопически на спектрофотометре UR-20. Дифференциально-термический анализ исходных и отработанных при различных температурах образцов проводили на дериватографе.

РР-41

На основании проведенных экспериментов показано, что при превращении бутиленов на НВЦК образование жидких продуктов наблюдается при температурах 175-500°C. В этом процессе активность катализатора наблюдается только после накопления 6-8% ПУ на поверхности катализатора в течение 20 мин от начала процесса. При этом поверхность катализатора как бы модифицируется. В температурном интервале 175-260°C жидкие продукты реакции превращения бутиленов на НВЦК в основном, состоят из алифатических, а в температурном интервале 300-500°C - из ароматических углеводородов.

При изучении регенерации отработанных при температуре 300-450°C катализаторов показано, что ПУ состоит из двух частей. При этом с увеличением температуры реакции часть ПУ, удаляющихся с подачей азота, уменьшается, а часть, удаляющихся путем окисления кислородом, увеличивается. Двухфазный состав ПУ также подтвержден результатами ДТА отработанных катализаторов.

Следует отметить, что накопление ПУ на поверхности катализатора в начале процесса заметно влияет на его кислотные свойства. Исходный НВЦК адсорбирует 8,5% аммиака, тогда, как закоксованные образцы при температурах 300, 400, 450°C адсорбируют 5,2; 4,75; 4,35%, NH₃, соответственно.

Таким образом, накопление ПУ способствует уменьшению числа кислотных центров на поверхности катализатора. Протекание реакции превращения бутиленов на закоксованных катализаторах может свидетельствовать, что ПУ обладают собственной каталитической активностью в данном процессе.

Возможное применение методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для исследования наноявлений в нефтегазодобыче

**В.И. ГРАФУТИН, О.В. ИЛЮХИНА, Г.Г. МЯСИЩЕВА, Е.П. ПРОКОПЬЕВ,
Ю.В. ФУНТИКОВ**

ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики

им. А.И. Алиханова, Москва, Россия

epprokopiev@mail.ru

Как утверждается в [1-3], к нефтегазовым нанотехнологиям относятся технологии управления теми наноявлениями, которые определяют извлечение углеводородов из недр. Это прежде всего физико-химические наноявления в геологических средах (телах), пластовых флюидах и промышленном оборудовании при разработке и эксплуатации нефтегазовых залежей. Известно, что эффективность нефтеизвлечения характеризуется коэффициентом извлечения нефти (КИН) от находящейся в пласте ее количества (запасов) [1,2]. При современных технологиях методов закачки воды в пласт для вытеснения нефти (А.П. Крылов и др.) КИН для ряда месторождений достигает величин 0,4-0,5. В настоящее время структура запасов нефти значительно ухудшилась (около 65 % оставшихся запасов являются трудноизвлекаемыми). В России значения КИН в них при заводнении составляют 0,1-0,3.

В то же время развитие с использованием современных технологий и нанотехнологий для трудноизвлекаемых запасов КИН нефти достигли значений 0,4. Исследования динамики изменений значений КИН показали, что для микроструктуры нефтегазовых месторождений (пород) важными показателями являются общая пористость и проницаемость. Прямой связи общей пористости с проницаемостью нет, но существует корреляционная связь между пористостью и проницаемостью. С повышением общей пористости повышается проницаемость породы, за счет увеличения эффективной пористости и увеличения количества крупных пор. Это приводит к резкому увеличению величин КИН при закачке воды и других специальных растворов для вытеснения нефти из пластов пород. Особая роль развития нанотехнологий становится необходимой при освоения нанорезервуаров – например, нефтяных пластов баженовской свиты Сибири и газовых пластов с наноразмерными поровыми каналами.

РР-42

Говорится [1], что в баженовской свите (основной кладовой российских углеводородов) средний радиус пор равен 1-10 нм, что всего в несколько раз больше размеров молекул. Таким образом, структура порового пространства нефтегазоносных пород определяется в первую очередь его геометрическими характеристиками, такими как размеры нанопор и нанокапилляров и распределениями площадей и объемов пор по их радиусам. Одним из методов определения параметров порового пространства горных пород, особенно для размеров в нанометровом диапазоне, может служить метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС).

Позитроника, включающая также в свой состав и позитронную аннигиляционную спектроскопию (ПАС) (см., например, [4]), позволяет определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра (нанообъекты пустоты). Она включает в себя в основном три метода: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [4].

Ниже рассматриваются методы определения размеров нанообъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанообъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах и дефектных твердых телах на примере пористого кремния и пластин кремния, облученных протонами, на основе теоретических представлений, развитых в [4].

Показано, что одним из эффективных методов определения размеров нанообъектов (вакансий, вакансионных кластеров), свободных объемов пор, полостей, пустот, цилиндрических каналов и капилляров, их концентраций и химического состава в месте аннигиляции в горных породах (пористых системах, некоторых дефектных породах и особенно в породах с нанопорами) является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). В качестве примера дан краткий обзор экспериментальных исследований нанодефектов в кварце, порошках кварца, пористом кремнии, кремнии, облученных протонами [4].

Согласно этим данным для пористого кремния можно полагать, что эффективными свободными центрами (областями захвата позитронов и позитрония) являются скорее всего сферические и цилиндрические ультрамикropоры и микropоры с размерами

порядка 2 нм, находящимися в пористом слое кремния. Зная общую пористость (45%) и средний объем поры, можем оценить концентрацию пор из простых геометрических соображений и, сравнив ее с рассчитанной N_{tr} , проверить достоверность принятых приближений. Определенному нами среднему размеру цилиндрических пор $R_{tr} \approx 2$ нм соответствует ее средний объем $V_{tr} = \pi R_{tr}^2 \cdot h = 1,26 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$. Здесь h - толщина слоя пористого кремния. Для случая «плотной упаковки» таких пор их концентрация исходя из величины общей пористости 0,45 могла бы быть равной $N_{tr}^G \sim 0,45/V_{tr} = 3,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Расхождения величины N_{tr}^G с нами определенными концентрациями $N_{tr} = 3,21 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [4] не очень велики, что говорит о правильности предложенной модели. Таким образом, изученные методом позитронной аннигиляционной спектроскопии характеристики образца пористого кремния говорят о том, что здесь имеют место микропористые цилиндрические объекты с размерами порядка 2 нм и концентрацией порядка 10^{15} см^{-3} . Полученные результаты позволяют надеяться, что дальнейшие исследования дадут возможность связать параметры аннигиляционных спектров с размерами пор и их топологией.

Литература:

- [1] А.Я.Хавкин. Наноявления в в нефтегазодобыче. Вестник РАН. 2009. Т.79. №6. С.519-522.
- [2] И.Н.Евдокимов, А.П.Лосев. Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений. Учебное пособие для РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина. М.: РГУ, 2007.
- [3] Н.П.Лаверов.Топливо-энергетические ресурсы. Вестник РАН. 2006. Т.76. №5.
- [4] Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В. Заводская лаборатория. 2009. Т.75. №6. С.27-36.

**Некоторые закономерности протекания реакций
гетерогенно-каталитического окислительного аммонолиза
функциональнозамещённых алкилароматических углеводородов**

**И.А. ГУСЕЙНОВ, Н.М. ИСКЕНДЕРОВА, А.М. САРДАРЛЫ,
С.Х. КАЛАНТАРОВА, Э.М. АЛИЕВ**

*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан
itpcht@itpch.ab.az*

Знание реакционной способности органических соединений в процессах гетерогенно-каталитического окисления важно для предвидения взаимного влияния реагентов при превращении их смесей и для априорных оценок селективности, так как при определенных схемах окисления углеводорода на заданном катализаторе избирательность зависит от соотношения скоростей превращения исходного вещества и продукта его мягкого окисления.

При рассмотрении зависимости между химическим строением и реакционной способностью углеводородов в однотипном окислении на одном и том же катализаторе существуют различные подходы. В данной работе изучено влияние механизма процесса на реакционную способность 4-Br-толуола, 4-Br-о-ксилола, 4-фенил-о-ксилола и 4-фенокситолуола в окислительном аммонолизе.

Определение активности каталитической системы в указанных реакциях проводили в безградиентном проточном реакторе с виброоживленным слоем катализатора при атмосферном давлении. В качестве катализатора выбран образец V-Sb-Gr-Ni/ γ -Al₂O₃, не оптимальный для каждой реакции, но обеспечивающий в схожих условиях при температуре 400°C приемлемые выходы всех целевых нитрилов, что позволило сравнить реакционную способность 4-Br-толуола и 4-Br-о-ксилола, 4-фенил-о-ксилола и 4-фенокситолуола.

Скорость превращения 4-Br-толуола превышает скорость превращения 4-Br-о-ксилола приблизительно в 1,5 раза.

В реакциях окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов целевое превращение осуществляется по атому углерода, находящемуся в α -положении к ароматическому кольцу. При таком превращении разрываются C-H связи в α -положении к ароматическому циклу. В случае, если разрыв происходит в

лимитирующей стадии реакции, можно ожидать зависимость скорости аммонолиза от параметров этих связей.

Значения энергий разрыва алкильных С-Н связей показывает, что на данном V-Sb-Cr-Ni/ γ -Al₂O₃ катализаторе не может протекать гомолитическая диссоциация С-Н-связей. По-видимому, в данном случае исходные соединения проявляют свойства СН-кислот. Такая ситуация вполне вероятна в системе углеводород-оксидный катализатор, на поверхности которого, как правило, присутствуют нуклеофильные ионы кислорода, обладающие сродством к протону. Очевидно, что скорость образования карбаниона будет зависеть как от силы основного центра (нуклеофильный кислород), так и от кислотности углеводорода. Алкилароматические соединения обладают С-Н связями, поляризованными сопряжением с бензольным кольцом. Наиболее сильна поляризация в α -положении. Это обстоятельство определяет их способность при взаимодействии с основанием соответствующей силы выступать в роли СН-кислот.

Уменьшение скорости при переходе от 4-Br-толуола к 4-Br-о-ксилолу соответствует гетеролитической диссоциации этой связи с протонизацией водорода. Изложенные соображения подтверждаются при окислительном аммонолизе 4-Br-толуола и 4-Br-о-ксилола в присутствии модифицированных щелочными добавками (0,2мас%) образцов. На этих катализаторах сопоставлены скорости окислительного аммонолиза этих соединений и общее содержание на их поверхности основных центров, определенное методом обратного титрования бензойной кислоты. Видно, что между этими величинами имеет место зависимость, близкая к линейной.

Интересно, что при переходе к окислительному аммонолизу 4-фенил-о-ксилола и 4-фенокситолуола скорость реакции с увеличением концентрации основных центров на поверхности катализатора даже несколько снижается.

По-видимому, введение в молекулу алкилароматического углеводорода объемных заместителей создает определенные стерические затруднения при хемосорбции. В результате этого уменьшается степень заполнения катализатора и хемосорбция протекает на энергетически более сильных центрах, отличных от основных центров нуклеофильного типа. В этом случае первичная активизация молекул может происходить по гомолитическому механизму на одном или двух центрах поверхности.

Таким образом, на V-Sb-Gr-Ni/ γ -Al₂O₃ катализаторе окислительный аммонолиз замещенных алкилароматических углеводородов может протекать на центрах разной природы по различному механизму в зависимости от типа заместителя.

Селективная очистка бензинов каталитического крекинга на промышленных катализаторах гидроочистки

А.Д. ГУСЕЙНОВА, Л.М. МИРЗОЕВА, С.Г. ЮНУСОВ, И.С. ГУСЕЙНОВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

azmea_nkpi@box.az; anipcp@dcacs.science.az

Как известно, бензины каталитического крекинга (БКК) в первую очередь подвергаются очистке от высокотоксичных и коррозионно-активных меркаптановых соединений. Для увеличения селективности извлечения меркаптановой серы и уменьшения потерь по ОЧ проводят гидроочистку БКК, разделяя его на легкую н.к.-130°C и тяжелую 130°C- к.к. – фракции. Такое разделение позволяет сконцентрировать легко удаляемую меркаптановую серу в легкой фракции бензина, где одновременно находится и большая часть высокооктановых моноолефиновых углеводородов и проводить гидроочистку в мягких условиях без потерь ОЧ.

Сырьем процесса является БКК, выделенный из смеси бакинских нефтей $\rho=747\text{кг/м}^3$, с содержанием общей и меркаптановой серы 200 и 28 ppm. Содержание меркаптановой серы в легкой фракции составляло 78% от общего содержания и достигает 30 ppm, а олефиновых углеводородов - 12,2%. Процесс гидроочистки проводился при $t=250\text{-}300^\circ\text{C}$ и $P=1,0\text{-}3,0$ МПа на катализаторе ГКД-205. Эксперименты показали, что степень гидрирования общей серы значительно опережает степень гидрообессеривания, в то время как степень гидрообессеривания меркаптановой серы значительно больше степени насыщения олефинов. Ниже представлены зависимости насыщения олефинов и степени гидрообессеривания от давления (1,0=3,0 МПа) при $t=240^\circ\text{C}$ на катализаторе ГКД-205:

	P=1,0 МПа	P=2,0 МПа	P=3,0 МПа
Степень насыщения олефинов, %	84,7	92,8	98,0
Степень гидрообессеривания, %			
общей серы	51,3	62,5	72,7
меркаптановой серы	90,1	91,7	95,4

Представленные данные показывают, что гидрообессеривание и насыщение олефинов для меркаптановой серы кинетически регулируется и реакция более термодинамична. Однако данный катализатор ГКД-205 не селективен при удалении общей серы.

При использовании в качестве катализатора S-12 при $t=150^{\circ}\text{C}$ и $P=0,5-1,0$ МПа селективность реакции гидрообессеривания по меркаптановой и общей сере возрастает (табл.1).

Таблица 1

Гидрообессеривание фр.н.к.-130 $^{\circ}\text{C}$ БКК на S-12 при $t=150^{\circ}\text{C}$

	P=0,5 МПа	P=1,0 МПа
общая сера, %	0,004	0,0038
меркаптановая сера, %	0,00051	0,00049
Степень гидрообессеривания, %		
общей серы	54,5	56,82
меркаптановой серы	81,1	83,6
Степень насыщения олефинов, %	12,2	55,8

Так, степень гидрообессеривания меркаптановой серы значительно опережает насыщение олефинов в данных условиях. Как видно, катализатор S-12 более селективен в реакции гидрообессеривания, причем селективность по меркаптановой сере в 1,5 раза выше, чем по общей. При этом насыщение олефинов незначительно и составляет 12,2%. Это позволяет снизить содержание меркаптановой серы 4,90 ppm при минимизации потерь по ОЧ.

Таким образом, разделение БКК на узкие фракции и раздельное гидрообессеривание легкой фракции в мягких условиях для удаления меркаптановой серы позволит значительно разгрузить установки гидроочистки и снизить капитальные затраты на их эксплуатацию.

Литература:

- [1] Росвелл Дж.С.Гринде К.Конкретный пример обессеривания нефти с установки ККФ // Нефтегазовые технологии. -2004.-№4. –с.48-52.
- [2] Мирзаева Л.М. Каталитическая демеркаптанация легкой фракции бензина каталитического крекинга из смеси азербайджанских нефтей // Азербайджанское нефтяное хозяйство, №11, 2005г, с.50-56.

Возможности метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля в исследовании структуры тонкодисперсных сред

Н.К. ДВОЯШКИН

Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

Nar_Dvoyashkin @ mail.ru

Изучение различных гетерогенных тонкодисперсных сред, таких как сорбенты и катализаторы а также иных, характеризующихся достаточно большой величиной удельной поверхности актуально и вызывает естественный интерес, как с научной, так и прикладной точек зрения.

Существует ряд методик, с помощью которых удается проводить исследования подобных систем. При этом весьма интересная информация может быть получена посредством изучения трансляционного молекулярного движения жидкости в условиях термодинамического равновесия (процесса самодиффузии), введенной в подобную среду.

Параметры самодиффузии могут быть измерены с помощью метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП), успешно применяющегося в подобного рода исследованиях.

В работе изучалась самодиффузия двух предельных углеводородов – легколетучего гептана (C_7H_{16}) и более тяжелого тридекана ($C_{13}H_{28}$) в пористой среде порошкообразного монтмориллонита (ММТ) Биклянского месторождения с величиной удельной поверхности $S_1 \cong 42,5 м^2/г$.

Первичная информация о самодиффузии жидкости в пористой среде ММТ извлекалась из формы диффузионных затуханий (ДЗ), т.е. зависимостей амплитуды A спиновых эхо (СЭ) ЯМР от квадрата интенсивности импульсного градиента магнитного поля g^2 :

$$A(g^2)/A(0) = P_1 \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_1) + P_2 \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_2), \quad (1)$$

где P_1 и P_2 относительные доли диффундирующей жидкости жидкости с коэффициентами самодиффузии (КСД) D_1 и D_2 , соответственно ($D_2 < D_1$), γ - гиромагнитное отношение протона, δ - длительность импульсов градиента магнитного поля, t_d - время наблюдения за процессом самодиффузии.

Весьма интересные выводы были сделаны после анализа формы ДЗ тридекана в монтмориллоните. Оказалось, что аналитически $A(g^2)$ в этих образцах можно описать

соотношением (1), т.е. в данном случае наблюдалась двухобластная диффузия с параметрами P_1, D_1 и P_2, D_2 . Поскольку монтмориллонит относится к слоистым минералам с расширяющейся кристаллической решеткой (тип 2:1), то допускалось, внедрение части диффузанта в межслоевое пространство кристаллической решетки. Последнее представляет собой так называемые первичные поры (микропоры), по которым диффундирует часть жидкости образца с долей P_2 и КСД D_2 . Другая доля диффузанта $P_1 = 1 - P_2$ с КСД D_1 локализована во вторичных порах (макропорах), представляющих собой зазоры между контактирующими частицами, размеры которых значительно больше размеров первичных пор. Полученные качественные выводы на основе анализа формы диффузионных затуханий жидкости в исследуемом монтмориллоните достаточно хорошо согласуются с существующими представлениями об особенностях структуры этого минерала, что подтверждает весьма широкие возможности используемого метода ЯМР ИГМП в такого рода исследованиях.

Структурные особенности поверхностных комплексов на катализаторе синтеза аллена

Н.Э. ДЖАББАРОВА

Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку, Азербайджан

ihm@adna.baku.az

Ранее, нами были изучены закономерности каталитического образования аллена и аллилена, имеющих промышленно важное значение, из хлорпроизводных пропилена – отходов производства глицерина. Реакция сопровождается образованием побочных продуктов, влияющих на скорость газовой выделенной, а также на активность и стабильность катализатора.

Настоящая работа посвящена изучению побочных продуктов превращений аллена на промышленном оксидном катализаторе методом ИК-спектроскопии в сочетании с импульсно-хроматографическим. ИК-спектры образцов катализатора снимали с использованием методики суспендирования. Адсорбцию аллена изучали на вакуумной установке с использованием кюветы для съемки спектров адсорбированных молекул. Активность катализатора изучали в микрокаталитическом реакторе при скоростях газа носителя (He или H₂) 10-15 мл/мин. Количество импульсно вводимой дозатором пробы изменяли в интервале 0,5-5 см³, объем катализатора 0,5-1,0 см³. Катализатор (размер гранул 0,25-0,5 мм) перемешивали при помощи механического вибратора. ИК-спектры снимали до и в ходе адсорбции, а также после вакуумирования образца. Взаимодействие исходного хлористого аллила и аллена с катализатором изучалось в стационарном и нестационарном режимах в интервале температур 298-673 К.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что дезактивация катализатора в процессе крекинга хлоруглеводородов обуславливается, в основном, поверхностным превращением сырья. Эти превращения в зависимости от условий проведения реакции на воздухе могут приводить к специфическому изменению поверхности катализатора в результате образования соединений неорганической (основание, хлорид, карбонат) и органической (карбоксилаты с ненасыщенной С=C связью, продукты поликонденсации и т. д.) природы. Максимальная активность катализатора наблюдается в начальной стадии осуществления реакции и по мере дезактивации катализатора сводится к нулю. Поэтому синтез аллена и аллилена следует осуществлять в нестационарном режиме в определенном промежутке времени с тем, чтобы предупредить расход хлоруглеводорода на побочные реакции.

Термическая стабильность алюмооксидных носителей и алюмохромовых катализаторов дегидрирования низших парафинов

С.Р. ЕГОРОВА, А.А. ЛАМБЕРОВ, Г.Э. БЕКМУХАМЕДОВ, А.О. КРИВЦОВ

Казанский (поволжский) федеральный университет, Казань, Россия

segorova@rambler.ru

Микросферические алюмохромовые катализаторы широко применяются в технологиях дегидрирования изобутана и изопентана в кипящем слое для получения низших олефинов – мономеров для производства синтетических каучуков, волокон, пластических масс, резинотехнических изделий. Эксплуатационные характеристики пропитных микросферических алюмохромовых катализаторов обуславливаются свойствами активной фазы и структурной устойчивостью используемого носителя: его физико-механическими характеристиками, стабильностью параметров пористой структуры, фазового состава в жестких условиях процесса дегидрирования (температура реакции до 580 °С, регенерации – до 650 °С с возможностью локальных перегревов до 900 °С при непрерывной циркуляции гранул в системе реактор-регенератор).

Ранее нами был предложен способ получения микросферического алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования низших парафинов методом последовательной термической и гидротермальной обработок тригидрата алюминия. Гранулы носителя представляют собой агрегаты крупных пластинчатых кристаллитов размером более 10 мкм, обладают высокой прочностью, имеют сглаженный рельеф и низкую абразивную активность. Алюмохромовый катализатор на данном носителе в реакции дегидрирования изобутана при $T_p=570$ °С (в лабораторных условиях) обеспечивает выход изобутилена до 49 % с селективностью до 90 %.

В работе изучено изменение структурных, текстурных, прочностных и физико-механических характеристик при изотермической обработке от 600 до 1100°С в течение 1 часа микрогранул (40-100 мкм) бемитных носителей в сравнении с промышленными продуктами термохимической активации глинозема (табл. 1). Исследовали следующие образцы носителей: Б-1 (бемит - 100 %); Б-2 (бемит - 75 %, χ -Al₂O₃ - 25%); Т-1 (гиббсит - 37 %, бемит - 6 %, аморфный оксид алюминия - 58 %).

В заданном интервале температур отмечается усадка гранул носителей. При температурах выше 800 °С снижается стойкость к истиранию. Носитель Б-1 проявляет наибольшую термическую стабильность. Присутствие в составе носителя Б-2 фазы

РР-47

γ -Al₂O₃ обуславливает максимальное изменение величины удельной поверхности, а также снижение прочности гранул.

Таблица 1. Характеристики носителей (40-100 мкм)

Носитель	Температура, °С	Фазовый состав*	S _{уд} , м ² /г	V _п , см ³ /г	МП, %	Усадка гранул, %
Б-1	Исходный	Бм	40	0,07	86,2	0
	600	γ -Al ₂ O ₃	124	0,266	88,6	10,2
	800	γ -Al ₂ O ₃	83	0,262	88,7	11,7
	900	γ - δ -Al ₂ O ₃	63	0,249	87,6	12,0
	1000	$\delta_{ост}$ - θ -Al ₂ O ₃	46	0,235	86,0	12,4
	1100	Θ - α -Al ₂ O ₃	28	0,206	79,8	18,3
Б-2	Исходный	Бм – χ -Al ₂ O ₃	131	0,206	89,8	0
	600	γ - χ -Al ₂ O ₃	121	0,290	87,4	16,1
	800	γ - χ -Al ₂ O ₃	66	0,294	86,4	18,8
	900	γ - χ - δ - κ -Al ₂ O ₃	55	0,214	75,4	20,9
	1000	θ - κ -Al ₂ O ₃	31	0,288	68,6	22,1
	1100	Θ - κ - α -Al ₂ O ₃	19	0,125	59,0	25,3
Т-1	Исходный	Гб-Бм-АФ	90	0,083	88,7	0
	600	$\eta(\gamma)$ - χ -Al ₂ O ₃	121	0,213	88,1	12,5
	800	$\eta(\gamma)$ - χ -Al ₂ O ₃	100	0,229	87,4	14,5
	900	$\eta(\gamma, \delta)$ - κ -Al ₂ O ₃	82	0,193	86,6	14,5
	1000	$\eta(\theta)$ - κ -Al ₂ O ₃	53	0,221	83,2	15,9
	1100	α - κ -Al ₂ O ₃	22	0,139	80,5	20,4

Примечание. *Бм - бемит, Гб - гиббсит, АФ - аморфный оксид алюминия

Алюмохромовые катализаторы синтезировали методом пропитки по влагопоглощению раствором хромовой кислоты и карбоната калия (Cr₂O₃ = 9%, K₂O = 1%) с последующим прокаливанием при 800-1100 °С. Показатели процесса дегидрирования изобутана в присутствии термически обработанных образцов определяются структурными характеристиками сформированных при термической обработке алюмооксидных носителей и свойствами активной фазы на их поверхности.

Кислотность пилларированного алюминием монтмориллонита в железной форме и активность в крекинге фракций нефти

Н.А. ЗАКАРИНА, Е.Д. БАРЛЫКБЕКОВ, Л.Д. ВОЛКОВА, Д.А. ЖУМАДУЛЛАЕВ

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

Республика Казахстан

Erzhan-Bar@mail.ru

В крекинге нефтяных фракций, являющихся сложной смесью углеводородов различной реакционной способности, наряду с пористостью важную роль играет кислотность катализатора. Известно, что активность катализатора крекинга определяется общей кислотностью катализатора, а селективность выхода продуктов – наличием кислотных центров определённой силы [1].

В представленной работе синтезированы пилларированные алюминием системы на основе железной формы Таганского монтмориллонита (FeMM). Определены их кислотные и структурные характеристики, а также активность в крекинге двух фракций нефти: 210-350°C (КГФ) и 350-570°C (ВГ). Поскольку кислотность глин может быть усилена кислотной активацией [2] FeMM предварительно переводили в H-форму, а кислотно-активированную форму FeHMM интеркалировали Al^{3+} . Концентрацию вводимого в FeHMM алюминия варьировали в интервале 2,5;5,0 и 7,5 ммоль Al^{3+} / г. В использованном Таганском монтмориллоните по данным эмиссионного спектрального анализа содержится 6% Fe_2O_3 .

В таблице 1 приведены кислотные характеристики катализаторов на основе FeMM.

Таблица 1. Кислотные характеристики исходного, FeMM активированного кислотой FeHMM и пилларированного алюминием (Al FeHMM)

Образец	Содержание	Кислотные центры			
		Слабые	Средние	Сильные	Общая кислотность
FeMM	%	42.0	44.6	13.4	100
	мкмоль NH_3 /г	30.7	32.7	9.8	73.3
FeHMM	%	32.1	37.0	32.1	100
	мкмоль NH_3 /г	29.3	35.2	30.5	95.9
Al(2.5)FeHMM	%	33.4	26.0	40.6	100
	мкмоль NH_3 /г	82.8	64.4	1000	247.8
Al(5.0)FeHMM	%	38.0	36.5	25.5	100
	мкмоль NH_3 /г	82.8	79.5	55.7	218
Al(7.5)FeHMM	%	26.9	29.5	43.9	100
	мкмоль NH_3 /г	73.8	80.5	120.1	274.4

РР-48

Для плохо разрешенных термодесорбционных пиков аммиака в соответствии с работой [3], аммиак, десорбирующийся в интервале температур до 200°C, отнесён к слабым к.ц., в интервале 200-300°C - к средним, а выше 300°C к сильным к.ц. Если для FeMM суммарное содержание кислотных центров составляет 73,3 мкмоль NH₃/г, то для FeHMM-95,9 мкмоль NH₃/г. Общая кислотность при переходе от FeHMM к Al-FeHMM возрастает до 218-274,4 мкмоль NH₃/г. Максимальное содержание к.ц. отмечено для образца Al (7,5)-FeHMM. На этот же катализатор приходится максимальное содержание сильных к.ц. (43,9%) и сумма средних и сильных к.ц. (73,4%).

Увеличение концентрации Al³⁺ в Al-FeHMM приводит к росту S_{уд} от 83,4 до 212 м²/г, суммарного объема пор от 0,222 до 0,282 см³/г, d₀₀₁ – от 14,1 до 17,6 Å. На долю мезопор приходится до 95% всех пор.

Таблица 2. Материальный баланс крекинга КГФ при 450°C

Катализатор	Продукты крекинга, % масс.				Конверсия	Октановое число
	Бензин н.к-205 ⁰ С	Газ	Кокс	Остаток + потери		
Al (2,5) FeHMM	85	12,0	1,0	2,0	98,0	85
Al (5,0) FeHMM	96	2,6	0,4	1,0	99,0	70
Al (7,5) FeHMM	93	5,0	0,7	1,3	98,7	70
FeHMM	77	9,0	2,0	12,0	88,0	73

Данные по активности Al-FeHMM в крекинге КГФ (таблица 2) свидетельствуют об увеличении активности контактов при переходе от активированного FeHMM к пилларированным алюминием образцам. Конверсия КГФ на этих образцах составляет 98-99% на катализаторах с содержанием Al = 5,0 – 7,5 ммоль Fe³⁺/г FeHMM. Максимальный выход бензина достигает 93-96%. На них отмечены максимальные значения S_{уд} и суммарное количество средних и сильных кислотных центров. В крекинге ВГ с повышенным концом кипения максимальный выход бензина колеблется в интервале 16 – 25%, легкого газойля 16 – 31%. Октановое число бензина крекинга 75 – 85. Сделан вывод о возможности использования пилларированного алюминием железного монтмориллонита в качестве катализатора крекинга нефтяных фракций.

Литература:

- [1] Хаджиев С.Н. Каталитический крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах - М: Химия, 1982г. 280с.
- [2] Mokaaya R, Jones W. // J Catal. 1995. - V.153, №1. - P. 76-85.
- [3] Абрамова А.В, Сливинский Е.В, Гольдфарб Ю.Я. // Кинетика и катализа.- 2005. Т. 46, № 5.- С.801-812.

Опыт эксплуатации секции 100 установки Г-43-107 для производства малосернистого дизельного топлива с катализатором АГКД -400

Р.Г. ИБРАГИМОВ^а, Р.Р. АЛИЕВ^б, И.Д. РЕЗНИЧЕНКО^с, Н.Н. АМИРОВ^а

^аБакинский НПЗ им. Гейдара Алиева, Баку, Азербайджан

*^бОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,
Москва, Россия*

^сОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»,

Ангарск, Иркутская обл., Россия

rasimibragimov@socar.az

В настоящее время имеет место увеличение спроса на малосернистые дизельные топлива. Учитывая это, секция 100 установки Г-43-107 предназначенная для гидрооблагораживания вакуумного газойля, была переведена на гидроочистку дизельных фракций. Особенностью процесса гидроочистки на указанном предприятии является использование малосернистых дизельных фракций при вовлечении значительного количества газойлей вторичного происхождения с большим содержанием непредельных углеводородов.

С целью улучшения технико-экономических показателей были проведены следующие мероприятия:

- загружен катализатор АГКД-400 БН производства ОАО «АЗКиОС»;
- в качестве защитного слоя использованы форконтракты ФОР-1 и ФОР-2;
- применена специальная методика сульфидирования катализатора и вывода его на режим.

В результате внедрения вышеописанных предложений было организовано производство экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы в пределах 7 - 45 ppm в зависимости от качества сырья и температурного режима в реакторах. При вовлечении до 50% вторичных газойлей, катализатор проработал 40 мес. без регенерации. Полученные данные свидетельствуют об эффективности эксплуатации катализатора АГКД-400 в сочетании с форконтрактами за счет увеличения межрегенерационного периода и общего срока службы катализатора.

Пилотные испытания показали, что указанные катализаторы обеспечивают высокую гидрообессеривающую активность и в процессе гидроочистки вакуумных газойлей.

Катализатор селективного гидрирования винилацетилена в бутадиен-1,3

И.Р. ИЛЬЯСОВ^а, А.Ш. БИКМУРЗИН^б, М.В. НАЗАРОВ^а, А.И. ЛАСКИН^а,

А.А. ЛАМБЕРОВ^а

^аКазанский (приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^бОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск, Россия

ilildar@yandex.ru

Бутадиен-1,3 – важнейший мономер технологии синтетического каучука. Основной источник получения бутадиена – процесс пиролиза углеводородного сырья. Получаемая бутадиеновая фракция представляет собой сложную смесь углеводородов состава C₄. Процесс селективного гидрирования винилацетилена в бутадиеновой фракции является наиболее перспективным способом очистки бутадиена-1,3 от углеводородов ацетиленового ряда. Основным условием промышленной реализации процесса селективного гидрирования является синтез активных и селективных катализаторов, позволяющих достигать высокого выхода бутадиена-1,3.

Целью работы является разработка катализатора селективного гидрирования винилацетилена в промышленной бутадиеновой фракции на основании данных изучения влияния природы исходного соединения палладия, концентрации активного компонента, промотирования кобальтом, мольного соотношения палладия и кобальта, фазового состава носителя на физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства катализаторов.

В экспериментальных образцах катализатора варьировали морфологию алюмооксидного носителя, концентрацию активного компонента, природу промоторов. В качестве носителя предложено использование δ -Al₂O₃, обладающей низкой концентрацией кислотных центров, что обеспечивает его низкую олигомеризующую способность непредельных соединений.

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

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

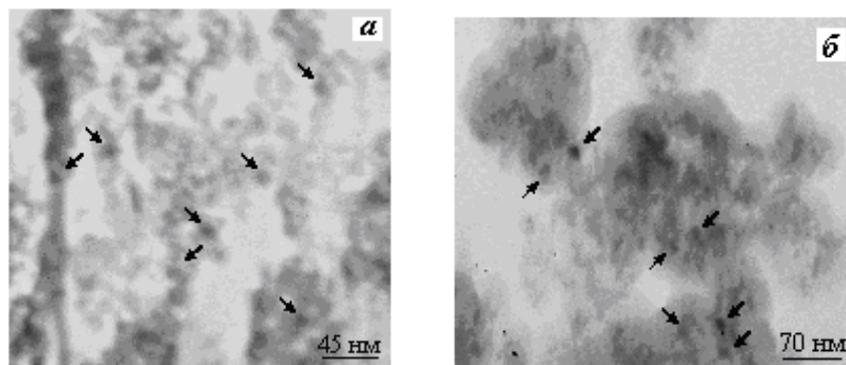


Рисунок 1. Фотографии ПЭМ катализаторов: а – Pd/δ-Al₂O₃, б - Co-Pd/δ- Al₂O₃

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

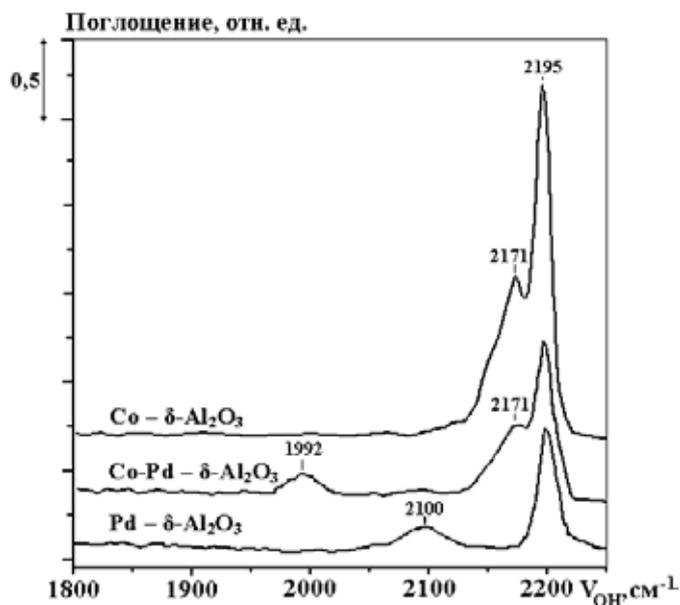


Рисунок 2. ИК-спектры адсорбированного СО Pd/δ- Al₂O₃, Co-Pd/δ- Al₂O₃ и Co/δ- Al₂O₃ катализаторов

Введение в состав катализатора кобальта приводит к формированию биметаллических палладий-кобальтовых частиц с атомами палладия, характеризующихся большей электронной плотностью на предвнешней 3d-орбитали, что обуславливает повышение селективности по 1,3-бутадиену при гидрировании винилацетилена.

Исследование Ni, Fe-содержащих катализаторов разложения воды методами спектроскопии

У.Н. КЕРИМОВА, Н.А. АЛИЕВ, У.Э. САДЫХОВА, Я.А. АББАСОВ,

Р.Б. АХВЕРДИЕВ, Э.Г. ИСМАИЛОВ

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

ulviyyakerimova@hotmail.com

В представленном докладе приведены результаты исследования методами электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) и электронного магнитного резонанса (ЭМР) Ni, Fe-содержащих оксидных систем, способствующих разложению воды в интервале температур 280-320°C.

Образцы готовились смешением рассчитанных количеств компонентов, доводились с помощью дистиллированной воды до пастообразного состояния, подвергались формовке, а затем сушке ($t=100-120^{\circ}\text{C}$) и прокалке ($620-650^{\circ}\text{C}$) в условиях пониженного давления ($P_{\text{ост.}}=10-15\text{мм рт.стб.}$) в течение 10-12 часов. Спектры диффузного отражения в области $50000-10000\text{ см}^{-1}$ сняты при комнатной температуре на спектрофотометре «Spercord M40». В спектрах ЭСДО систем, содержащих NiO – 8-15%, полученных при атмосферном давлении наблюдаются полосы поглощения (п.п.) при 13200, 15800, 16700 и 27000 см^{-1} . Наблюдаемые п.п. при 13200 и 27000 см^{-1} характерны для октаэдрически координированных ионов Ni^{2+} [переходы ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ и ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{P})$]; - п.п. в области 15800 и 16700 см^{-1} можно отнести к поглощению тетраэдрически координированных ионов никеля [переходы ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2$ и ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow \text{T}_1(\text{P})$].

Таким образом, данную оксидную систему можно охарактеризовать как систему, содержащую октаэдрически и тетраэдрически координированные ионы Ni^{2+} и формирование поверхностной смешанной шпинели NiAl_2O_4 . Формулу этой шпинели можно представить в виде $\text{Ni}_{1/4}\text{Al}_{3/4}[\text{Ni}_{3/4}\text{Al}_{5/4}]\text{O}_4$. Спектры образцов, содержащих Fe в пределах 50-70% полученных при атмосферном давлении, характеризуются п.п. при 12000 и 16000 см^{-1} . Наблюдаемые полосы можно отнести к октаэдрически координированным ионам Fe^{3+} [переходы ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ и ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$]. Полученные результаты указывают на формирование свободной фазы Fe_2O_3 , где ионы Fe^{3+} стабилизированы в полях октаэдрической симметрии.

Спектры ЭМР регистрировались на радиоспектрометре Jeol, JES-PE-3, с рабочей частотой 9,3ГГц при температуре 77-543 К. Поле калибровали по $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$.

Наблюдаемые сигналы характеризовали согласно (1) трем параметрам: шириной линии резонансного сигнала (ΔH_{pp}), эффективным g-фактором $g_{эфф}$ и параметром асимметрии. Эффективный g-фактор определяли по формуле $g_{эфф} = hv/\beta H_{эфф}$, где $H_{эфф}$ значение магнитного поля, соответствующее максимуму резонансного поглощения. Параметр асимметрии - $A = \Delta H_{hf} - \Delta H_{эфф}$, где $\Delta H_{hf} - H_{эфф}$, $\Delta H_{эфф} = H_{эфф} - V_{lf}$, H_{hf} и $H_{эфф}$ - значение полей, при половинной высоте сигнала поглощения со стороны низкого и высокого полей, соответственно. Полная ширина при половинной высоте поглощения $\Delta H_{pp} = H_{hf} + V_{lf}$. Исследованы образцы, полученные двумя способами: А – образцы, приготовленные при нормальном атмосферном давлении, В – образцы, приготовленные при пониженном давлении.

В спектрах ЭМР, записанных при комнатной температуре образцов вышеприведенных составов показано, что для всех образцов, приготовленных способом А до обработки реакционной средой каких-либо сигналов ЭМР не обнаруживается. Для ряда образцов, полученных способом В, обнаруживаются слабые по интенсивности, слегка асимметричные одиночные сигналы. После обработки реакционной средой в спектрах ЭМР образцов, полученных как способом А, так и В, обнаруживаются интенсивные асимметричные плохо-разрешенные сигналы. Анализ табличных данных, условий наблюдения сигналов, зависимости магнитно-резонансных характеристик от содержания, соотношения составляющих активной компоненты катализаторов позволяет заключить следующее:

1. Все исследованные образцы, полученные методом А, кроме некоторых образцов, полученных методом В, не подвергнутые воздействию реакционной смеси, не проявляют каких-либо сигналов ЭМР в интервале температур измерения 300-543К. Вместе с тем почти все образцы, полученные как методом А, так и В, после воздействия на них реакционной смесью обнаруживают сигналы ЭМР, природа которых зависит от условий проведения реакции образцов катализаторов с газовой смесью.
2. Образцы, полученные методами как А, так и В, и содержащие в качестве активной компоненты лишь никель, после воздействия газовой смеси проявляют одиночные, слегка асимметричные сигналы ЭМР с эффективным g –фактором, равным 2.2 и шириной сигнала $\Delta H = 1100-2800$ Гс, принадлежащие суперпара и ферромагнитным ультрадисперсным частицам, скорее всего, с различным зарядовым состоянием железа и никеля (0,1+,2+,3+) в оболочке анионов кислорода. Сигнал ЭМР этих частиц практически остается неизменным при 3-4-кратной окислительно-восстановительной обработке.

Новые катализаторы и методы переработки углеводородного сырья**С.Р. КОНУСПАЕВ^a, К.А. КАДИРБЕКОВ^a, М. ШАЙМАРДАН^a, Р.К. НУРБАЕВА^a,****З.С. КОНУСПАЕВА^b**^a*Институт химических наук им. А.Б. Бектрова, Алматы, Республика Казахстан*^b*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Республика Казахстан**srkonuspayev@mail.ru*

Переработка углеводородного сырья относится к одному из приоритетов, принятых в Республике Казахстан. Исследования по проблемам переработки углеводородного сырья в нашей лаборатории проводились по нескольким направлениям. Первое, термический и каталитический крекинг парафинов для синтеза длинноцепных α -олефинов, которые в дальнейшем могут быть использованы в различных нефтехимических синтезах, в частности, для получения базовых масел. Второе направление, разработка катализаторов селективного гидрирования бензола для получения экологически чистого бензина, поскольку с переходом на евростандарты ужесточаются требования к содержанию бензола в бензине. Третье направление, разработка катализаторов дегидрирования смеси легких алканов для переработки попутных газов нефтедобычи и жирных газов нефтепереработки, причем, здесь использованы катализаторы восстановления с получением олефина и водорода в условиях неравновесия.

Разработаны методы термического крекинга парафинов в синтезе длинноцепных α -олефинов в проточном режиме при атмосферном давлении и интервале температур 550 – 620°C. Для управления радикальным процессом термического крекинга парафинов разработана конструкция реактора, позволяющая максимально использовать «стеночный эффект» для повышения выхода длинноцепных α -олефинов. Найдены добавки веществ, которые могут влиять на стадию обрыва цепи и тем самым способствуют остановке реакции на стадии образования длинноцепных α -олефинов. Создана и функционирует пилотная установка по наработке олефинов. Разработаны катализаторы крекинга парафинов в синтезе длинноцепных α -олефинов на основе природных цеолитов Шанканайского месторождения Алматинской области. Проведено модифицирование декатионированного цеолита минеральными, органическими и гетерополикислотами 12 молибденового и вольфрамового рядов. Установлено, что при

модифицировании цеолита ГПК образуются устойчивые наноструктуры, которые работают длительное время в режиме реакция – регенерация. При этом растет поверхность катализаторов от 22,1 до 257 м²/г при модифицировании природного цеолита ГПК.

Разработаны катализаторы селективного гидрирования бензола, способные малые количества бензола в бензине перевести в циклогексан, не оставляя следов бензола. На современные носители с развитой поверхностью [сибунит (сибирский угольный носитель, разработанный в ИК СО РАН, БАУ (березовый активированный уголь) и КАУ (косточковый активированный уголь)], имеющие более 1000 м²/г специальными методами наносили родий. Катализатор позволяет количественно перевести бензол в циклогексан в различных средах (вода, спирт, углеводород). Для повышения селективности гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений вводятся модификаторы в виде комплексных солей молибдена. Определены кинетические параметры реакции, влияние среды проведения реакции, порядки по гидрируемым веществам и водороду.

Разработаны катализаторы дегидрирования смеси легких алканов в восстановительной среде с получением смеси олефинов и водорода. Установлено, что перевод реакции из стационарного состояния в нестационарное или неравновесное позволяет повысить выход олефинов и водорода. Найдены условия проведения реакции в условиях неравновесности и добавки веществ, которые образуют на поверхности катализаторов однородно адсорбированные диссипативные структуры, позволяющие достичь неравновесность и добиться аномального выхода смеси легких олефинов и газообразного водорода. В качестве катализаторов используются нанесенные катализаторы гидрогенизации.

Влияние ГПК на свойства Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный Al монтмориллонит

Н.А. КОРНАУХОВА, Н.А. ЗАКАРИНА

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

Алматы, Республика Казахстан

n_korn77@mail.ru

Применение гетерополикислот 12-го ряда (ГПК) представляет собой перспективное направление создания новых катализаторов для реакций, катализируемых кислотами средней и слабой силы. В присутствии металлических частиц на катализаторах, модифицированных ГПК, реализуется классический бифункциональный механизм изомеризации n-алканов.

Ранее нами было найдено, что Ni-катализаторы, нанесенные на интеркалированный Al столбчатый Таганский ММ в Са-форме, характеризуются селективной изомеризирующей способностью при полном отсутствии продуктов гидрокрекинга и преобладающим содержанием средних кислотных центров (86-100%). На оптимальном составе Ni/AlCaНММ-катализатора в мягких условиях (1 атм., 250°C) из n-гексана образуются изогексаны с выходом 12,9% и селективностью 100%.

Целью данной работы было приготовление и изучение Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием СаН-монтмориллонит, модифицированных гетерополикислотой (ГПК) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PW_{12}), в реакции изомеризации n-гексана, а также изучение кислотных и текстурных характеристик катализаторов методами термодесорбции аммиака (ТПД NH_3), БЭТ и РФА. Глину предварительно подвергали кислотной активации. Концентрация алюминия составляла 7,5 ммоль/г. Количество ГПК в катализаторах варьировали в диапазоне 10-20%. Условия испытания каталитической активности катализаторов (5см^3) в проточном реакторе: $p=1$ атм; $T=250-400^\circ\text{C}$; $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14}=3,5$; $W_{\text{H-C}_6\text{H}_{14}}=0,82$ час⁻¹.

Согласно данным РФА исходная Таганская глина содержит более 90% монтмориллонита (ММ), наибольшие количества α -кварца (3,34) и мусковита (4,5). Базальный рефлекс у исходного ММ в Са-форме составляет 15,2 Å, при активации кислотой увеличивается до 16,3 Å, а при пилларировании Al^{3+} растет до 18,3 Å, что свидетельствует о раздвижении алюмосиликатных слоев.

Методом БЭТ показано, что активация кислотой приводит к значительному росту удельной поверхности CaНММ с 65,5 до 219 м²/г. Распределение пор по размерам изменяется, с введением Al³⁺ содержание микропор для Al(7,5)CaНММ равно 8% по сравнению с 14,2% для CaММ и 17,3% для CaНММ.

Испытания модифицированных образцов Pd, Pt и Ni-катализаторов в изомеризации н-гексана показали, что при введении PW₁₂ в Me/Al(7,5)/CaНММ резко увеличивается селективность по изомерам при всех температурах опыта, а выход газообразных углеводородов C₁-C₃ значительно снижается, особенно при повышенных температурах в сравнении с катализатором без ГПК.

По уменьшению конверсии н-гексана при 350 и 400°C изученные катализаторы располагаются в ряд: Pd > Pt > Ni (таблица 1). Селективность изученных катализаторов уменьшается в той же последовательности, что и активность (таблица 1).

Таблица 1 – Изомеризация н-гексана на модифицированных ГПК

Ni-, Pd-, Pt- катализаторах, нанесенных на AlCaНММ

Катализатор	350°C					400°C				
	α, %	S _{C4+}	S _{C6}	Выходы продуктов		α, %	S _{C4+}	S _{C6}	Выходы продуктов	
				C ₁ -C ₃	Изо-C ₆				C ₁ -C ₃	Изо-C ₆
5%Ni/AlCaНММ +PW ₁₂	8,0	90,3	67,0	1,1	5,4	9,0	72,0	47,4	19,0	4,3
0,35%Pd/AlCaНММ +PW ₁₂	30,0	94,0	84,0	6,6	25,0	51,4	90,0	79,3	9,1	40,6
0,35%Pt/AlCaНММ +PW ₁₂	25,0	94,0	85,4	4,1	21,2	34,0	89,3	79,5	10,7	27,2

Наиболее высокая конверсия н-гексана и наиболее высокий выход изомеров C₄₊ были найдены на Pd /AlCaНММ+ГПК – катализаторе.

Изучение данных образцов методом ТПД NH₃ показало, что на Ni-катализаторе фиксируется самый высокотемпературный пик десорбции аммиака, при T=333°C (34%), что объясняет наиболее высокие выходы C₁-C₃- УВ по сравнению с двумя другими образцами. На Pd-катализаторе зафиксировано два пика десорбции, относящихся к КЦ средней силы, при 165°C (33%) и при 282°C (67%), а на Pt-катализаторе 100% аммиака десорбируется при T=232,0°C и максимальное суммарное количество аммиака - 286 мкмоль NH₃/г кт. На Pd и Pt-катализаторах заметно снижается процесс гидрокрекинга и увеличивается изомеризующая активность, особенно при высоких температурах, что находится в соответствии с кислотными характеристиками изученных систем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МНТЦ (Проект № К-1476).

Окисление ароматических соединений закисью азота в сверхкритических условиях

Александр Л. КУСТОВ, Виктор И. БОГДАН, Алексей Е. КОКЛИН,

Леонид М. КУСТОВ, Владимир Б. КАЗАНСКИЙ

Учреждение РАН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

Москва, Россия

kyst@list.ru, vibogdan@gmail.com, bogdan@ioc.ac.ru

Одним из новых направлений в современном катализе является проведение каталитических реакций в сверхкритических условиях. Осуществление процессов в сверхкритических флюидах даёт значительные преимущества по сравнению с традиционными методами осуществления процессов в жидкой или газовой фазе. Плотность, растворяющая способность и транспортные свойства среды значительно меняются при переходе от газовой или жидкой фазы к сверхкритическому состоянию. Физико-химические параметры сверхкритических флюидов имеют промежуточные значения между свойствами жидкости и газа. Сверхкритические флюиды имеют высокую по сравнению с газами плотность, растворяющую способность, теплопроводность и характеризуются высокой по сравнению с жидкостью скоростью диффузии растворённых веществ. Таким образом, сверхкритические флюиды сочетают преимущества жидкостей (высокая концентрация вещества в единице объема, хороший теплоперенос) и газов (хороший массоперенос, высокая взаимная смешиваемость реагентов), что весьма благотворно влияет на протекание гетерогенно-каталитических реакций [1-10].

Основным способом получения фенола является кумольный метод, на долю которого приходится 95% всего мирового производства фенола. Для кумольного синтеза особенно остро стоит вопрос об утилизации образующегося ацетона, который не имеет эквивалентного рынка сбыта. Разнообразные фенолы нашли широкое применение в производстве смол, пластификаторов, ПАВ, полимерных соединений, ядохимикатов, полупродуктов для синтеза физиологически активных веществ, медикаментов.

Процесс прямого окисления бензола и его производных закисью азота в соответствующие фенолы является единственной альтернативой существующему кумольному способу получения фенола. В присутствии высококремнистых цеолитов

типа ZSM-5 газофазное окисления бензола с 4-8 кратным избытком заиси азота при температурах 380-420°C протекает с селективностью по фенолу выше 90%. Однако существенным недостатком газофазного окисления бензола в жестких реакционных условиях является быстрая дезактивация высококремниевого цеолита в результате протекания побочных реакций смоло- и коксообразования. Поэтому особое значение приобретает установление эффективных способов, позволяющих улучшить стабильность работы цеолитов. Прямое окисление бензола в фенол в сверхкритических условиях могло бы решить ряд возникающих проблем.

В настоящей работе проведено исследование реакции прямого окисления бензола и его производных закисью азота в соответствующие фенолы в сверхкритических условиях. Установлены основные кинетические закономерности реакции и факторы, влияющие на дезактивацию цеолитного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-07.

Литература:

- [1]. M.C. Clark, B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, 2369.
- [2]. A. Baiker, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 453.
- [3]. J.A. Darr, M. Poliakoff, *Chem. Rev.* 1999, 99, 495.
- [4]. В.И. Богдан, *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 2004, т. XLVIII, №6, с.84.
- [5]. Богдан В.И., Казанский В.Б., *Катализ в промышленности*, 2005, №3, с. 43.
- [6]. Богдан В.И., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 2005, т.46, №6, с. 881-885.
- [7]. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б., *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 2006, т. 1, №2, с. 5-12.
- [8]. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 2007, т.48, №6, с. 841-845.
- [9]. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б., *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*, 2007, т. 2, №4, с.60-69 .
- [10]. Богдан В.И., Хелковская-Сергеева Е.Г., Васина Т.В., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 2008, т. 49, №1, с.122-128.

Гетерогенно-каталитическое жидкофазное окисление м-ксилола в электромагнитном поле СВЧ-диапазона

Ю.Н. ЛИТВИШКОВ, М.Р. ЭФЕНДИЕВ, Э.М. ГУСЕЙНОВА, Н.В. ШАКУНОВА,
Н.М. МАРДАНОВА

Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан

chem@science.az

Вследствие различия диэлектрических свойств реакционной среды и гетерогенных катализаторов (оксиды переходных металлов), при проведении реакции гетерогенно-каталитического жидкофазного окисления, последние, в условиях воздействия микроволнового электромагнитного излучения могут избирательно поглощать энергию СВЧ-поля и трансформировать ее в теплоту. При этом, вполне вероятно ожидать, что из-за наличия градиента температуры между поверхностью катализатора и окисляемыми в объеме жидкой фазы субстратами ($T_K > T_{ж}$), возможно достижение реакционного состояния, при котором протекающие с более высокой избирательностью превращения на поверхности катализатора будут доминировать над объемными.

С целью проверки этого предположения, в данной работе приводятся результаты исследования активности Co-Mn/Al₂O₃/Al-каркасных катализаторов в реакции жидкофазного окисления м-ксилола в м-толуиловую кислоту в условиях воздействия на реакционную систему электромагнитного поля СВЧ-диапазона.

Процесс осуществлялся в кварцевом реакторе барботажного типа, объемом 100см³, снабженном системой дозирования газовой смеси (O₂ + N₂), охлаждения и улавливания продуктов отходящей паро-газовой смеси, размещенном в резонаторе микроволновой печи марки EM-G5593V с варьируемой мощностью магнетрона 160 ÷ 800 Вт, при частоте 2450 МГц. Контроль температуры реакционной системы проводился дистанционным бесконтактным инфракрасным термометром марки VA6520 с диапазоном измерения -50 – 500°С. Во избежание перегрева реакторного блока, за счет поглощения избыточной энергии излучения, в резонатор дополнительно помещался сосуд с варьируемым количеством дистиллированной воды.

Специальными экспериментами были подобраны оптимальные значения мощности магнетрона, количества катализатора и объема жидкой фазы, при которых обеспечивалось относительное постоянство температуры при конверсии м-ксилола

(рис.1). Характерно, что из-за низких диэлектрических потерь окисляемого углеводорода в отсутствие катализатора заметного прироста температуры в реакторе не наблюдалось. При мощности СВЧ излучения, превышающей 250Вт, достижение постоянства температуры в выбранных фиксированных условиях ведения реакции осложнено из-за низкой скорости теплосъема.

Из соотношения образующихся при конверсии м-ксилола продуктов (рис.2) можно прийти к заключению, что в условиях конвекционного нагрева реакционной системы значительная доля углеводорода превращается по гидропероксидному механизму продолжения цепей в объеме жидкой фазы, в то время как в условиях СВЧ-нагрева – наблюдается преимущественное протекание поверхностных гетерогенно-каталитических реакций.

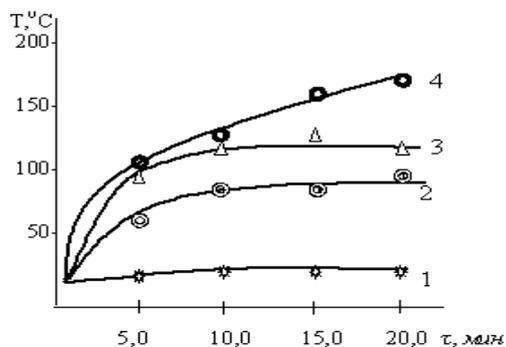


Рис. 1. Влияние длительности воздействия СВЧ-излучения различной мощности (W) на динамику нагрева реакционной зоны. Загрузка м-ксилола – 0,5 моль. Отношение поверхности катализатора к объему жидкой фазы $S/V = 3,8 \cdot 10^6, \text{м}^{-1}$; 1 – без катализатора, $W=200\text{Вт}$; 2-4 – в присутствии катализатора, $W=160, 200$ и 300Вт .

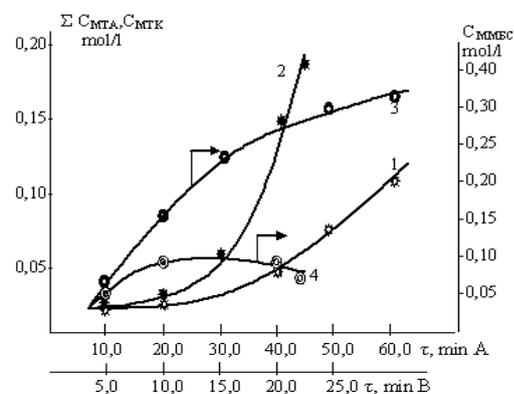


Рис. 2 Кинетика накопления продуктов реакции жидкофазного окисления м-ксилола в условиях конвекционного нагрева реактора (А) и нагрева в поле СВЧ (В).

Условия: мощность магнетрона 200 Вт, Загрузка м-ксилола – 0,5 моль, $S/V = 3,8 \cdot 10^6, \text{м}^{-1}$, $T\text{-ра } 125^\circ\text{C}$. $V_{\text{возд}}=25\text{л/ч}$. 1,2 – концентрация м-метилбензилового спирта; 3,4 – суммарная концентрация м-толуилового альдегида и м-толуиловой кислоты.

Продемонстрированное на примере конверсии м-ксилола преимущество проведения реакции в электромагнитном поле СВЧ-диапазона проявляется также в заметном сокращении времени достижения заданной степени превращения углеводорода.

Литература:

Шакунова Н.В., Зулфугарова С.М., Гусейнова Э.М., Кулиева Л.Д., Литвишков Ю.Н. Термический гетерогенно – каталитический распад гидроперекиси м – метилбензила. «Нефтепереработка и нефтехимия», №10, 2006, с.18 – 21

**Цеолитсодержащие катализаторы в экологически чистом
производстве сульфонатных присадок к смазочным маслам**

**А.М. МАГЕРРАМОВ, К.И. САДЫХОВ, А.Н. АГАЕВ, М.Н. МАГЕРРАМОВ,
С.М. ВЕЛИЕВА, А.Г. ЛЮТФАЛИЕВ**

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

bsu@bsu.az

Нами подробно изучена реакция алкилирования нафталина α -олефинами C_6 – C_{28} , тримерами и тетрамерами пропилена в присутствии ЦЕОКАР-2 и АШНЦ-3. Установлено, что оптимальными условиями реакции являются:

для получения моноалкилнафталинов - температура 200°C, мольное соотношение нафталина и олефина 3:1, количество катализатора ~ 50 % масс на взятый олефин и продолжительность реакции 4ч. При этих условиях выход моноалкилнафталинов составляет ~80 % при конверсии олефина ~90 %;

для получения диалкилнафталинов - температура 200-205°C, мольное соотношение нафталина и олефина 1:3, количество катализатора 20% масс. на взятый олефин и продолжительность реакции 4ч. При этих условиях выход моно- и полиалкилнафталинов (в расчете на диалкилнафталин) составляют ~48 % и 52% соответственно. При повторном использовании активность катализатора снижается на 6%, а при трехкратном использовании и при продолжительности реакции 6ч. активность снижается на 3-4%.

После регенерации в токе воздуха при 600-650°C в течении 4ч. активность катализатора полностью восстанавливается. Полученные данные позволяют отметить, что метод алкилирования нафталина олефинами в присутствии алюмосиликатцеолит содержащих катализаторов может быть успешно использован в экологически чистом производстве алкилнафталинов.

Исходя из этого на основе продуктов моноалкилирования нафталина α -олефинами фракции C_{20} – C_{28} и диалкилирования его тетрамерами пропилена путем сульфирования, нейтрализации и реакцией карбонатации получены нейтральные, средне- и высокощелочные сульфонатные присадки.

Результаты исследований показали, что полученные присадки полностью отвечают требованиям, предъявляемым к аналогичным присадкам, эффективно улучшают

моющие -диспергирующие и противокоррозийные свойства смазочных масел. Полученные результаты позволяют рекомендовать продукты алкилирования нафталина α -олефинами фракции C_{20} – C_{28} и тетрамерами пропилена в качестве сырья в производстве сульфонатных присадок для получения смазочных масел с высокими эксплуатационными свойствами.

**Текстурные, кислотные и каталитические свойства
Pt- Pd- катализаторов на пилларированном цирконием Таганском
монтмориллоните в Na-форме**

М.М. МАЛИМБАЕВА, Н.А. ЗАКАРИНА

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы,
Республика Казахстан
malimar16@mail.ru*

Целью настоящей работы являлось изучение текстурных, кислотных и каталитических свойств пилларированного Zr Таганского монтмориллонита в Na-форме.

Методом РФА было определено, что активация кислотой Таганского монтмориллонита в Na-форме приводит к увеличению базального рефлекса монтмориллонита с 12,3 до 14,7 Å.

Таблица 1 – Удельная поверхность, эффективный объем пор ZrNaHMM и их распределение по размерам

Катализатор	d001, Å	Δd , Å	S, м ² /г	V _{ADSmax} мл/г	Количество пор, %	
					микропоры (0-20 Å)	мезопоры (20-90Å)
NaMM	12,3	-	48,2	0,478	12,1	88,2
NaHMM	14,7	2,4	245,1	0,468	15,2	84,8
Zr(2,5) NaHMM	13,7	1,4	49,2	0,263	12,5	87,5
Zr(5,0) NaHMM	13,2	0,9	86,9	0,266	13,6	86,4
Zr(7,5) NaHMM	12,6	0,3	102,7	0,292	16,7	83,3
Pt/Zr(2,5) NaHMM	-	-	178,1	0,358	7,6	92,4
Pt/Zr(5,0) NaHMM	-	-	175,3	0,515	8,5	91,5
Pt/Zr(7,5) NaHMM	-	-	179,8	0,343	10,6	89,4
Pd/Zr(2,5) NaHMM	-	-	190,7	0,498	15,1	84,9
Pd/Zr(5,0) NaHMM	-	-	178,0	0,438	14,3	85,7
Pd/Zr(7,5) NaHMM	-	-	161,4	0,551	11,3	88,7

При пилларировании активированного NaНММ циркониевым комплексом базальный рефлекс колеблется в пределах 13,7-12,6 Å в зависимости от концентрации циркония (Таблица 1), что свидетельствует о раздвижении слоев ММ при введении Zr^{4+} .

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота найдено, что удельная поверхность исходного NaММ составляет 48,2 м²/г, а после обработки кислотой возрастает до 245,1 м²/г. С введением Zr (2,5 ммоль/г) в NaНММ наблюдается снижение удельной поверхности по сравнению с активированной формой ММ в 5 раз, эффективного объема пор в 2 раза. Увеличение концентрации Zr до 5,0-7,5 ммоль/г вызывает наибольшее увеличение удельной поверхности и эффективного объема пор (Табл. 1). Характер распределения пор по размерам при введении Zr изменяется: количество микропор (<20 Å) уменьшается, а мезопор увеличивается для концентрации Zr^{4+} 2,5 и 5,0 ммоль/г по сравнению с активированным NaНММ.

Существенный рост удельной поверхности и объема пор наблюдается при нанесении Pt и Pd на ZrNaНММ (Табл.1). Для Pt/ZrNaНММ-катализаторов наблюдалось уменьшение содержания микропор и рост количества мезопор во всем интервале концентраций Zr.

Общее количество кислотных центров на активированном NaНММ составляет 518,7 мкмольNH₃/г. Кт. Показано, что на этом катализаторе доля кислотных центров средней силы растет до 76,3% по сравнению с 45,4% для NaНММ.

Найдено, что Pt- и Pd-катализаторы, нанесенные на пилларированный Zr NaНММ, имеют высокую изомеризующую активность в реакции гидроконверсии н-гексана. Максимальная конверсия н-гексана на Pt/ZrNaНММ-катализаторе при 400 °С достигает 53,9%, при селективности по изомерам 91,1%. При этом выход диметилбутанов составляет 29,9%, а метилпентанов – 21,7%. На Pd-катализаторе аналогичного состава конверсия н-гексана при 400 °С составляла 45,8% с селективностью по C₄₊-изомерам 93,9%.

Таким образом, данное исследование показывает, что кислотная обработка природного монтмориллонита с последующим пилларированием циркониевым гидроксокомплексом способствует образованию стабильной мезопористой структуры со средней кислотностью и высокой изомеризующей активностью Pt и Pd-катализаторов, нанесенных на ZrNaНММ в реакции гидроконверсии н-гексана с образованием диразветвленных изогексанов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МНТЦ (Проект № К-1476).

Катализатор метатезиса олефиновых углеводородов

Г.А. МАМЕДАЛИЕВ, Ф.Д. САФАРАЛИЕВА, Р.А. ПОЛЧАЕВ

Научно-исследовательский и производственный центр «Олефин», Баку, Азербайджан

HeidarElmir@mail.ru

Известно, что высокую активность в реакции метатезиса олефиновых углеводородов проявляют рений-, молибден-, или вольфрамсодержащие катализаторы. Из них более производительным считается кремневольфрамовый катализатор. Многие исследователи по технологической сущности и достигаемому эффекту предпочтение отдают катализатору метатезиса олефиновых углеводородов, включающего оксид молибдена, оксид никеля, оксид стронция, диоксид кремния и оксид алюминия. Однако, на этом катализаторе не достигается желаемый эффект от метатезиса гексена по выходу фракции C₁₀-C₁₄.

С целью повышения активности катализатора и селективности в реакции метатезиса олефиновых углеводородов, а также упрощения технологии приготовления катализатора нами предложено применение промышленного алюмоникель-молибденсиликатного катализатора гидроочистки, который дополнительно пропитывают соответствующим количеством водного раствора азотнокислого магния [Mg(NO₃)₂·2H₂O] и стронция [Sr(NO₃)₂·4H₂O].

Экспериментально было установлено, что использование катализатора, дополнительно содержащего оксид стронция и оксид магния, увеличивает выход фракции C₁₀-C₁₄ при метатезисе олефиновых углеводородов.

Катализатор активировали в токе сухого воздуха при 580⁰С в течение 1,5 часа, затем 1,5 часа в токе азота. После чего катализатор охлаждали и переносили под азотом в автоклав емкостью 0,5 л с экранированной мешалкой.

Активность и селективность катализатора определяли в реакции метатезиса гексена-1 (98%-ной чистоты), полученного олигомеризацией этилена. Перед опытом гексен-1 перегоняли над натрием и переносили в автоклав под азотом.

Метатезис вели при 120⁰С, концентрации катализатора 0,1 г/мл и давлении 0,7 МПа. Давление в автоклаве поддерживали азотом для создания жидкой фазы. Длительность опыта 4 часа (табл.1).

Жидкофазный метатезис гексена-1.

Концентрация катализатора – 0,1 г/мл, давление 0,7 МПа.

№№ пп	Т, °С	Конверсия гексена- 1,%	Селективность по C ₁₀ -C ₁₈	Состав реакционной смеси, % масс					
				C ₂ -C ₅	C ₆	∑ C ₆ ⁺	C ₇ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₁₄	C ₁₅ и выше
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1*	120	86,3	47,3	65,1	13,7	8,2	21,5	17,0	4,5
2	130	81,8	45,8	60,5	19,2	10,9	19,4	16,1	3,9
2**	120	80,2	54,6	14,3	19,8	18,5	23,5	19,9	3,2
3	120	85,4	55,1	11,2	14,6	21,1	25,2	21,8	6,1
4	120	89,2	55,8	10,0	10,8	25,8	26,7	23,1	3,6
5	120	98,5	63,1	13,8	1,5	15,0	19,1	37,5	3,1
6	110	93,0	55,3	11,2	7,0	21,7	20,8	36,8	5,1
7	130	91,2	58,4	14,0	8,8	16,3	23,2	32,7	3,4
8	120	96,6	56,2	10,3	3,4	19,5	18,8	38,9	3,9
9	120	88,7	53,2	11,5	11,3	20,2	22,4	31,2	3,4
10	120	90,4	57,5	13,9	9,6	24,8	24,8	24,0	3,0

* - известный

** - для сравнения

*** C₆⁺ - сумма изомеров гексена -2 и гексена-3

Активность и селективность катализатора определяли также в реакции метатезиса смеси н-гексенов с фракцией олефинов с числом углеродных атомов выше 20 (C₂₀₊). Указанную смесь получали изомеризацией соответствующих α-олефинов, выделенных из продуктов олигомеризации этилена (табл. 2).

Таблица 2

Жидкофазный метатезис смесей олефинов.

Концентрация катализатора – 0,1 г/мл, температура – 120°С, давление 0,7 МПа

№	Сырье и массовое соотн.	Конверсия гексена- %	Селектив- ность по C ₁₀ -C ₁₄	Состав реакционной смеси, % масс					
				Непро реак. Сырье	C ₂ -C ₅	C ₆ ⁺	C ₇ -C ₁₀	C ₁₀ - C ₁₄	C ₁₅ и выше
11	C ₆ +C ₂₀₊ (2 : 1)	91,3	74,1	8,7	12,7	-	28,4	37,2	13,0
12	C ₆ +C ₂₀₊ (2 : 1)	90,8	73,4	9,2	13,1	-	29,5	36,1	12,1

Подбор каталитической системы для процесса гидроочистки смеси нефтяной дизельной фракции и растительных масел

Т.А. МАМЕДОВА, Н.К. АНДРЮЩЕНКО, Э.Н. АСКЕРОВА, М.И. РУСТАМОВ

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

azmea_nkpi@box.az; anirpcp@dcacs.science.az

Характерным отличием топливной стратегии сегодняшнего дня является все увеличивающееся потребление биотоплив, что связано как с повышением цен на нефть, так и с ужесточением стандартов качества как на сами топлива, так и на продукты их сгорания, в соответствии с принятыми программами по сокращению выбросов парниковых газов.

Новым подходом к решению задачи получения экологически безопасных топлив может служить разработка процесса гидроочистки смесового сырья на основе растительных масел и жиров и нефтяной дизельной фракции с использованием существующих инфраструктур НПЗ.

Это новый технологический процесс, так называемый процесс Green Diesel (Зеленый Дизель), сущность которого заключается в том, что на установке гидроочистки в атмосфере водорода в интервале температур 300-500 °С, помимо традиционной очистки от серы, происходит также превращение триглицеридов растительных масел в линейные углеводороды, сходные с компонентами дизельной фракции. Водород в системе служит также для удаления кислорода из молекул триглицеридов посредством двух конкурирующих реакций: декарбоксилирование и гидродезоксигенирование. Глубина каждой из реакций зависит от катализатора и условий процесса.

В соответствии с поставленной задачей в ИНХП НАНА были начаты исследования процесса получения биодизельных топлив путем совместной гидроочистки дизельного дистиллята с растительными маслами из масличных культур, произрастающих на территории Азербайджана.

Исследования проводили на лабораторной установке со стационарным слоем катализатора при температуре 300-330 °С, давлении – 3-3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья – 0,5-2,5 ч⁻¹, объемном соотношении водорода : сырье – 350 : 1÷1250:1.

В табл. 1 представлены качественные характеристики дизельного топлива и смесей на его основе с 10 и 20 (30 % содержанием хлопкового масла после процесса гидроочистки при) описанных выше условиях.

Таблица 1. Физико-химические свойства гидроочищенного дизельного топлива в чистом виде и смесей на его основе с различным содержанием хлопкового масла

№	Наименование показателей	Дизельное топливо (в чистом виде)	Диз. топливо + 10 % хл. нерафиниров. масла	Диз. топливо + 20 % хл. нерафиниров. масла
1	2	3	4	5
1.	Плотность при 20 °С, г/см ³	0,848	0,8427	0,8463
2.	Фракционный состав, % об.:			
	н.к., °С	158	100	138
	10 % перегоняется при температуре, °С	213	204	204
	20 % -----//-----	235	234	235
	30 % -----//-----	249	246	250
	40 % -----//-----	260	263	268
	50 % -----//-----	271	275	280
	60 % -----//-----	282	284	291
	70 % -----//-----	293	296	307
	80 % -----//-----	308	311	333
	90 % -----//-----	328	340	342
	96 % -----//-----	346	360	354
3.	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	54	58	57
4.	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	5,02	5,36	5,43
5.	Температура застывания, °С	-13	-15	-12
6.	Кислотность, мг КОН/100 мл топ.	0,99	0,89	0,9
7.	Йодное число, г J ₂ /100 г топ.	0,72	0,62	0,55
8.	Общее содержание серы, % мас.	0,0042	0,0021	0,00128
9.	Химический состав, % мас.			
	ароматические + ненасыщенные углеводороды	28,2	20,6	17,2
	нафтеновые углеводороды	23,8	18,6	14,5
	парафиновые углеводороды	48,0	60,87	68,3
10.	Молекулярный вес	-	216	221
11.	Содержание фактических смол, мг/100 мл	25	14	18
12.	Цетановое число (расч.)	42	52	56

Как видно из табл. 1, введение в состав дизельного дистиллята до 20 % хлопкового масла благоприятно сказывается на качественных показателях конечного продукта. При проведении процесса гидроочистки смесового сырья наблюдается увеличение содержания парафиновых углеводородов. Цетановое число получаемого дизельного топлива повышается на 10-14 пункта.

Исходя из вышеизложенного, на данном этапе исследований для улучшения качества получаемых дизельных топлив и увеличения их ресурсов за счет вовлечения сырья нефтяного происхождения можно рекомендовать добавление 20 % хлопкового масла в состав исходного сырья.

РР-59

Таким образом, в результате проделанной работы исследованы свойства вовлекаемых в процесс исходных растительных масел, проведены исследования процесса гидроочистки смесового сырья на основе прямогонной дизельной фракции с 10, и 20 % содержанием хлопкового нерафинированного масла и выявлена принципиальная возможность вовлечения этого вида растительного сырья в процесс получения дизельного топлива с улучшенными характеристиками.

Направленное модифицирование кислотности цеолитсодержащих катализаторов и повышение их параориентирующих свойств при алкилировании толуола метанолом

Р.М. МУСТАФАЕВА, З.Ч. САЛАЕВА, Г.А. МАМЕДАЛИЕВ

Научно-исследовательский и производственный центр «Олефин», г. Баку

HeidarElmir@mail.ru

Получение ксилолов, особенно пара-ксилола, ценных мономеров производства пластических масс, каучуков, полимерных материалов нетрадиционным методом с использованием в качестве сырья толуола и метанола весьма перспективно.

В данном сообщении приводятся результаты исследований по разработке эффективных каталитических систем с параориентирующими свойствами в реакции алкилирования толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием пара-изомера.

На основе цеолитов NaX, NaY, NaM, ЦВМ, ЦВК, а также промышленного цеолитсодержащего катализатора ЦЕОКАР-2 синтезированы и модифицированы каталитические системы, активные в реакции алкилирования толуола метанолом.

Модифицированные формы катализаторов получали путем катионообмена и/или пропитки с применением водных растворов соответствующих солей, содержащих ионы NH_4^+ , Cu, Zn, Mo, Co, Mg, PЗЭ, P, F и т.д. Перед использованием синтезированные катализаторы формировали, сушили, затем подвергали термообработке с выдержкой при температуре 678 К в течение 5 часов.

Показано, что увеличение соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах способствует повышению как селективности образования ксилолов, так и конверсии толуола в изучаемой реакции.

Модифицирование же катализаторов на основе вышеуказанных типов цеолитов активными металлами (Cu, Zn, Mg и др) и промоторами (PЗЭ, P, F и др.) значительно повышало селективность образования пара-ксилола. Эффективными каталитическими системами являлись системы, приготовленные на основе водородной формы цеолитов НЦВМ и НЦВК, модифицированные катионами магния (оптимальное содержание Mg равно 20% мас.). С целью выбора условий и метода синтеза цеолитсодержащих катализаторов исследовалось введение оптимальной концентрации Mg-20% мас.

РР-60

различным путем: однократной, либо последовательной пропиткой цеолита НЦВМ по 5% и 10% мас. с термальной обработкой между пропитками при 500°C в течение 5 часов. Показано, что последовательное введение способствует увеличению параселективности и образованию п-ксилола, однако значительно снижается конверсия толуола (до 12%).

Исследовано влияние промоторов – соединений фосфора и фтора на параселективность в реакции алкилирования толуола метанолом. Зависимость каталитической активности от концентрации фосфора и фтора носит экстремальный характер и проходит через максимум при 5% мас. Наилучшие результаты по целевым реакциям получены на магнийсодержащих катализаторах (на основе цеолитов НЦВМ и НЦВК), модифицированных соединениями фтора (Mg-20% мас. и F-0,5% мас.).

Синтезированный таким методом катализатор MgFНЦВК в длительном непрерывном эксперименте на пилотной установке проявил высокую активность, при этом суммарная селективность образования ксилолов составила 80-85%, в т.ч. по параксилолу 60-65%, конверсия толуола ~50-60%.

Замещенный S-бензилксантогенат и дитиокарбамат – как катализаторы распада гидропероксида кумила

**Ф.М. НАСИРИ, Р.Н. БУДАГОВА, Л.И. КОЖАРОВА, Т.А. ШИХЛИНСКАЯ,
Т.А. ИСМАИЛОВА**

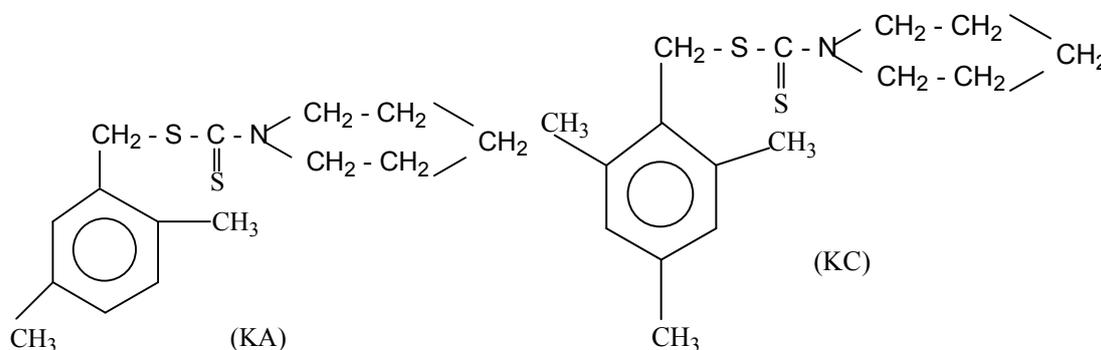
Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан

itpcht@itpcht.ab.az

Одним из самых актуальных проблем современной нефтехимии является повышение устойчивости горючих, минеральных и синтетических масел, полимерных материалов при их хранении и эксплуатации под воздействием различных излучений, высоких температур, кислорода воздуха.

С этой точки зрения был проведен целенаправленный синтез нового класса S-содержащих органических соединений и изучены их кинетические параметры.

Были исследованы 2,5-диметилбензилпиперидиндитиокарбамат (КА) и 2,4,6-триметилбензилэтилксантогенат (КС), которые были синтезированы по известным методам.



Очистка реактивов и методика экспериментов описаны в литературе. Опыты проводились в термостатированном реакторе, в который вводили растворитель, а после установления рабочей температуры – гидропероксид. Синтезированные вещества охарактеризованы физико-химическими константами.

Синтезированные (КА) и (КС) являются разрушителями гидропероксида кумила (ГПК) при 343–373 К в растворе хлорбензола в среде азота.

Распад протекает не под действием исходных молекул дитиолонов, а продуктов их окислительного превращения. Каталитичность реакции (γ) – число молекул ГПК,

РР-61

распавшихся на одной молекуле ингибитора, согласно нашим расчетам, при температуре 373 К составляет несколько тысяч, так как одна молекула дитиолонов (КС–КА) способна разрушать $2,9 \cdot 10^3 - 3,6 \cdot 10^3$ молекул ГПК. Такие высокие значения (γ) встречались и ранее для органических дисульфидов.

Изучена скорость реакции по каждому реагенту. В случае соединений дитиокарбамата и ксантогената распад гидропероксида кумила описывается кинетическим уравнением третьего порядка.

$$W = K \cdot [\text{ГПК}]^2 [K]$$

Нами рассчитаны энергии активации по уравнению Аррениуса:

$$E_{(КС)} = 1,12 \cdot 10^{14} \exp[-95,5 \text{ кДж/RT}] \text{ л}^2/\text{моль}^2\text{с}$$

$$E_{(КА)} = 1,17 \cdot 10^{23} \exp[-143,9 \text{ кДж/RT}] \text{ л}^2/\text{моль}^2\text{с}$$

Было установлено, что в наших опытах в реакции гидропероксида в присутствии дитиолонов (КА–КС) образуется кислота, кинетика накопления которой имеет вид, характерный для промежуточного продукта (рис.1).

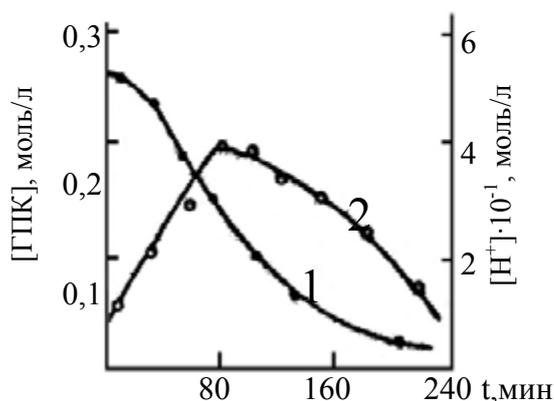


Рис. 1. Кинетические кривые расходования гидропероксида кумила (1) и накопления кислот (2). $[\text{ГПК}] = 0,24$ моль/л; $[\text{КА}] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Хлорбензол, азот. $T = 313$ К.

Было предложено, что образующаяся кислота вызывает катализ. На кислотный характер катализатора также указывает опыт с органическим основанием - пиридином. Введение последнего в реакцию как в начале, так и на стадии каталитического распада полностью тормозит процесс.

Таким образом, (КА) и (КС) каталитически разрушают гидропероксид кумила. Распад гидропероксида действием продуктов превращения тиокарбониллов имеет кислотный характер.

Синтез и свойства сложных фосфатов циркония, допированных ионами 3d-металлов

Е.И. ПОВАРОВА, А.И. ПЫЛИНИНА, И.И. МИХАЛЕНКО

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

pylinina@list.ru

В качестве катализаторов дегидратации и дегидрирования спиртов особый интерес представляют цирконийсодержащие фосфаты со структурами типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), получивших название NASICON из-за высокой проводимости ионов натрия. Эти фосфаты обладают низкой себестоимостью и удачно сочетают различные физико-химические свойства в одном материале. Благодаря широкому изоморфизму катионов различной природы во всех кристаллографических позициях NZP-соединения могут проявлять кислотные, основные или окислительно-восстановительные свойства и использоваться как полифункциональные катализаторы с регулируемыми характеристиками в реакциях органического синтеза.

Функциональные свойства этого нового класса катализаторов могут быть модифицированы в результате нетрадиционных физико-химических воздействий, например, лазерного и радиационного облучения. Однако воздействие плазмы на адсорбционные и каталитические характеристики этих систем мало изучены.

Цель работы – синтез и исследование каталитической активности тройных натрий цирконий фосфатов с ионами-модификаторами 3d-металлов в катионной и анионной частях фосфата до и после плазмохимической обработки в реакциях превращения спиртов C3-C4.

Образцы состава $\text{Na}_{(1-2x)}\text{Me}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с ионом-модификатором в катионной части фосфата /серия 1,2/ и $\text{Na}_3\text{ZrMe}(\text{PO}_4)_3$ с ионом-модификатором в анионной части /серия 3/, где $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$, были синтезированы «золь-гель» методом. Плазмохимическая обработка в тлеющем разряде кислорода проводилась в вакуумной проточной газоразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц. Фазовый состав синтезированных порошков определяли методом РФА. С целью определения влияния плазмохимической обработки в кислороде на состав поверхностного слоя использовали метод РФЭС. Каталитическая активность катализаторов определялась в установке проточного типа с газохроматографическим анализом продуктов при

РР-62

температурах 280 - 400°C (газ-носитель – гелий, детектор-ДИП) режиме нагрева и охлаждения катализаторов.

В результате работы было показано, что использование в синтезе NASICON различных прекурсоров приводит к изменению каталитической активности в превращении изопропанола. Установлено, что при введении иона-модификатора в катионную часть фосфата /серия 1-2/ наблюдается только дегидрирование изопропанола с образованием ацетона. Обнаружено, что на образцах с большим содержанием меди и кобальта /серия 2, $x=0,25$ / реакция дегидрирования протекает на двух типах центров, один из которых становится доступным при более высоких значениях температуры. Показано, что изменение способа введения иона-модификатора (в катионную часть замещением ионов натрия или в анионную часть – ионов циркония) приводит к изменению селективности в реакциях превращения спиртов C_3-C_4 – на образцах серии 3 селективность в отношении дегидрирования изопропанола падает до 85%.

Впервые исследовано влияние плазмохимической обработки в тлеющем разряде кислорода тройных фосфатов циркония $Na_3ZrMe(PO_4)_3$ на их каталитические свойства. Из данных РФЭС следует, что состав поверхностного слоя отличается от стехиометрического. Значения энергии связи для кислорода, фосфора, циркония не изменяется после ПХО (в пределах точности 0,1 эВ). Для медного образца после ПХО в кислороде происходит сдвиг спектра в область меньших энергий связи, что свидетельствует о изменении зарядового состояния меди – происходит частичное восстановление. Установлено, что после ПХО изменяется селективность реакции, наблюдается только дегидрирование бутанола-2 с образованием метилэтилкетона. Выход МЭК на всех образцах, обработанных в плазме, в 3-10 раз больше, чем на исходных образцах. Установлено, что после плазмохимической обработки природа каталитически активных центров изменяется – энергия активации реакции дегидрирования на всех образцах увеличивается 1,5-2 раза по сравнению с исходными образцами.

Таким образом установлено, что активность цирконийсодержащих фосфатных катализаторов зависит от условий их синтеза, состава и типа предварительных обработок. Наибольшая активность в отношении реакции дегидрирования достигалась на медьсодержащем катализаторе серии 3 при использовании кислородной плазмы.

Алкилирование фенола деценом-1 в присутствии катализатора на основе бентонита

Т.Л. ПУЧКОВА, Э.В. ЧИРКУНОВ, Х.Э. ХАРЛАМПИДИ

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

tatjana-lvovna@rambler.ru

В настоящее время алкилфенолы стали одними из важнейших полупродуктов в промышленном органическом синтезе. Среди алкилзамещенных фенолов важную роль играют высокомолекулярные алкилфенолы с восемью и более углеродными атомами в боковой цепи.

Варьирование состава алкилфенолов обусловлено природой исходных реагентов и условиями их взаимодействия, из которых определяющими являются применение того или иного катализатора и температуры процесса.

Целью настоящего исследования является испытание гетерогенного катализатора на основе природного бентонита, в присутствии которого проводили реакцию алкилирования фенола деценом-1. При этом изучали влияние температуры, соотношения исходных реагентов и продолжительности реакции на процесс алкилирования.

Алкилирование фенола деценом-1 (чистота 98-99%) проводили в присутствии Н-формы активированного бентонита.

При алкилировании фенола образуется смесь орто- и пара-алкилфенолов. Установлено, что при общем выходе моноалкилата 82,8%, он содержит соответственно орто-втор-тетрафенола 62,8% и пара-втор-тетрадецилфенола-20,8%. В составе моноалкилата обнаружено 96,83% моноалкилфенолов и 0,49% диалкилпроизводных, диалкилата-99,37% диалкилфенолов и 1,63% моноалкилфенолов.

Строение децилфенолов установлено путем определения физико-химических свойств продукта, а также данными ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также хроматографических данных.

Установлено, что оптимальными условиями процесса алкилирования фенола деценом-1 в присутствии бентонита Н-формы являются: соотношение фенол:олефин=2:1(мольн.), соотношение фенол:катализатор=1:1(масс.), температура – 180°C , время реакции – 4 часа.

Циклоалкилирование фенолов в присутствии фосфорсодержащих цеолитных катализаторов

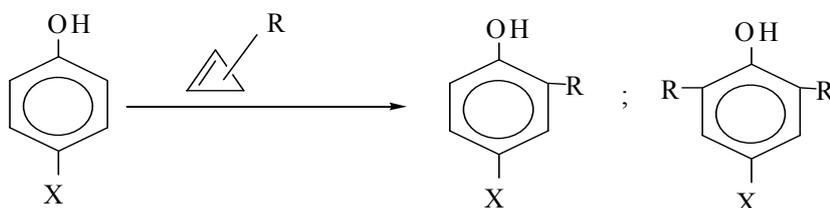
Ч.К. РАСУЛОВ, Ф.А. НАБИЕВ, С.Т. РУСТАМОВ, С.И. АБАСОВ

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

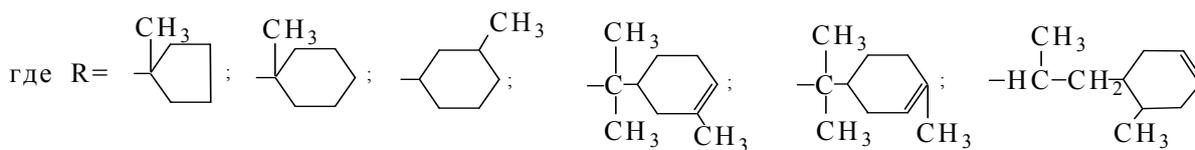
Баку, Азербайджан

rchk49@rambler.ru

Алкилирование фенола циклическими углеводородами с применением в качестве катализаторов уксусной и серной кислоты, фтористого бора, хлористого алюминия, КУ-2 и др. отличается низким выходом целевых продуктов, многостадийностью процессов, токсичностью применяемых катализаторов и т.д. В настоящей работе приводятся результаты циклоалкилирования фенола, пара-крезола, пара-гексил- и пара-нонилфенола 1-метилциклопентеном 1- и 3- метилциклогексенами, циклодимерами изопрена и пиперилена с применением в качестве катализатора цеолита-У, пропитанного орто-фосфорной кислотой.



где X = -CH₃; -C₆H₁₃; -C₉H₁₉;



Алкилирование фенолов метилцикленами осуществляли на лабораторной непрерывно-действующей установке. После смешивания в смесителе фенолы и метилциклены подаются в низ реактора. Реакционная смесь, проходящая через слой катализатора после охлаждения в холодильнике направляется на ректификацию. С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход метилциклоалкилфенолов, изучали влияние температуры, мольного соотношения исходных компонентов и объемной скорости на выход и селективность целевых циклоалкилфенолов. Температуры реакций варировали в интервале от 60 до 140 °С,

мольное соотношение фенола к метилциклону поддерживали в пределах от 2:1 до 1:2 моль, а объемной скорости от 0,3 до 0,7 час.

В результате установлено, что циклоалкилирование фенолов циклическими углеводородами в присутствии фосфорсодержащего цеолита-У в отличие от других алкилирующих катализаторов, протекает в более мягких условиях с высокими выходами и селективностью целевых продуктов.

Синтез цеолитов ZSM-5 для катализаторов диспропорционирования этилбензола

**И.Д. РЕЗНИЧЕНКО^а, С.А. СКОРНИКОВА^б, О.М. ПОСОХОВА^а,
М.И. ЦЕЛЮТИНА^а, Е.Б. ИВАНОВА^б**

^аОАО Ангарский завод катализаторов и органического синтеза, Ангарск, Россия

^бИркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия
zeolite@mail.ru

Цеолит ЦВМ (аналог структурного типа ZSM-5) обладает высокой крекирующей активностью, что является крайне нежелательным фактором при приготовлении на его основе катализаторов диспропорционирования этилбензола. Для снижения крекирующей способности катализаторов необходимо проведение дополнительных стадий модифицирования цеолита.

Известно, что выход диэтилбензолов при диспропорционировании этилбензола непосредственно связан с составом реальной структуры и содержанием алюминия в решетке цеолита ЦВМ, используемого в качестве катализатора. Поэтому нами была предпринята попытка получения цеолита ЦВМ с незначительными крекирующими свойствами на стадии синтеза цеолита.

С этой целью нами был изменен гранулометрический состав силикагеля, используемого в качестве источника кремния в процессе гидротермального синтеза цеолита и применена предварительная обработка кристаллизующего алюмосиликатного геля.

Исследование характеристик цеолита ЦВМ в процессе кристаллизации показало, что уже в первые часы кристаллизации образуются мелкие кристаллиты, в элементарной ячейке которых находится практически максимальное для данного структурного типа число атомов алюминия.

Изучение кислотных характеристик цеолитов, полученных с различным гранулометрическим составом силикагеля показало, что при близких значениях общей кислотности (А адс.) количество сильных протонных кислотных центров у образцов, синтезированных с гранулированным силикагелем, значительно ниже и практически отсутствуют L-центры. Такое распределение спектра кислотных центров приводит к снижению крекирующих свойств цеолитов и позволяет получить катализаторы диспропорционирования этилбензола, селективные в образовании диэтилбензолов.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П2456 от 19.11.2009).

Количественная спектроскопия ЯМР ^1H в исследовании процессов гидроочистки дизельных топлив

И.Д. РЕЗНИЧЕНКО^a, М.И. ЦЕЛЮТИНА^a, А.В. РОХИН^c, С.А. СКОРНИКОВА^b,
Д.Ф. КУШНАРЕВ^c

^aОАО Ангарский завод катализаторов и органического синтеза, Ангарск, Россия

^bИркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия

^cИркутский государственный университет, Иркутск, Россия

asiu@chem.isu.ru

Изучен фрагментный состав (ФС) дизельного топлива методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для контроля технологического процесса гидроочистки нефтяных фракций. Необходимость исследований в этом направлении обусловлена возрастающими требованиями к эксплуатационным свойствам дизельных топлив, которые достигаются вовлечением в переработку нефтей, содержащих высокосернистые компоненты, при сохранении существующей технологии, селективной очистки, депарафинизации и гидроочистки. Оценка сырья с точки зрения потенциального содержания и качества дизельных топлив приобретает особое значение. Возможности контроля методом ЯМР состава и строения дизельных топлив рассмотрены на примере процесса гидроочистки образцов дизельного топлива на Со-Мо и Ni-Мо катализаторах при различных условиях ведения процесса (температура, соотношение водород/сырье, объемная скорость подачи сырья).

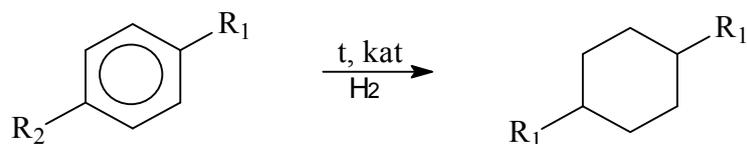
Процедура поиска наиболее значимых аналитических параметров дизельных топлив включала формирование матрицы наблюдений на основе фрагментного состава (ФС) и, собственно, факторный анализ. Факторный анализ проводился следующим массивом данных: матрица 9×11 , т.е. 9 образцов дизельного топлива охарактеризованы 11 структурными параметрами, полученными из спектров ЯМР ^1H .

Установлено, что экспериментальная матрица описывается четырьмя факторами (V_1 - V_4) с суммарной дисперсией ≈ 90 %. Нагрузки на факторы равны 36,6%, 26,3%, 16,9% и 10% соответственно. Полученные факторы (компоненты) отвечают за протекание основных химических процессов дизельных топлив в процессе каталитической гидроочистки.

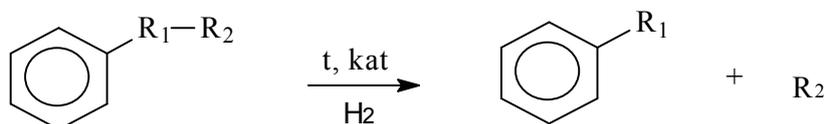
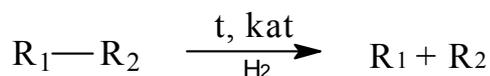
На фактор V_1 основное влияние оказывают нагрузки на параметры ФС, характеризующие содержание атомов водорода в моноароматических, CH_3 -группы при

PP-66

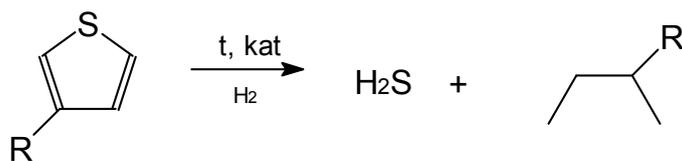
ароматических и олефиновых фрагментах. Основной вклад в данный фактор вносит процесс гидрирования ароматических соединений.



На фактор V_2 основное влияние оказывают нагрузки на CH- и CH_2 - группы при ароматических фрагментах, CH- группы изо-парафиновых и нафтеновых фрагментов, CH_3 - группы насыщенных углеводородов. Основной вклад в данный фактор вносит процесс гидрокрекинга за счет разрыва связей в алифатических заместителях ароматических соединений, алканах.



На фактор V_3 основное влияние оказывают нагрузки, характеризующие содержание атомов водорода в бициклических ароматических, конденсированных ароматических и гетероатомных ароматических фрагментах. Основной вклад в данный фактор вносит непосредственно процесс гидроочистки. В ходе процесса понижается количество бициклических, конденсированных и гетероциклических ароматических соединений. Примером гетероциклических ароматических соединений могут быть серосодержащие ароматические соединения.



На фактор V_4 основное влияние оказывают нагрузки на олефиновые фрагменты, CH_2 - группы парафиновых углеводородов. Основной вклад вносит процесс гидрирования непредельных соединений. Значение нагрузки на Hv- отрицательное, т.е. происходит уменьшение CH_2 -групп парафиновых цепей, следовательно - наблюдается процесс изомеризации. Полученные результаты позволяют количественно оценить качество катализатора, его гидрирующую и крекирующую способность.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П2456 от 19.11.2009).

**Высокоэффективные наноструктурированные Au-Ni катализаторы
для процессов гидрирования, гидродехлорирования и паровой
конверсии углеводородов**

**Татьяна Н. РОСТОВЩИКОВА^a, Сергей А. НИКОЛАЕВ^a,
Екатерина С. ЛОКТЕВА^a, Елена В. ГОЛУБИНА^a, Андрей Л. ТАРАСОВ^a,
Леонид М. КУСТОВ^a, Владимир М. КОЖЕВИН^b, Денис А. ЯВСИН^b**

^a*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

^b*Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
rtn@kinet.chem.msu.ru*

С использованием методов лазерного электродиспергирования [1], пропитки и анионной адсорбции [2,3] получены новые наноструктурированные композиты на основе иммобилизованных на X (X= γ -Al₂O₃, ZnO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂) кластеров М (М=Аu, Ni, Au-Ni) размером от 3 до 100 нм. Структура и состав нанокompозитов изучены методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО, ТЕМ, РФЭС, РФА, XANES. Каталитические свойства М/Х исследованы в следующих процессах:

- очистки мономеров полимеризации от примесей ацетиленовых соединений путем селективного гидрирования ацетилена в присутствии этилена при 273-423К;
- уничтожении техногенных отходов на примере реакции гидродехлорирования хлорбензола при 523-673К;
- утилизации глицерина паровой конверсией глицерина в синтез-газ при 373-793К;
- конверсии СО водяным паром при 473-693К.

Во всех модельных реакциях нанесенные кластеры индивидуальных металлов характеризуются следующими общими особенностями каталитического поведения:

1) иммобилизованные нанокластеры проявляют активность только при том условии, что их размер не превышает 30-40 нм. При уменьшении размера частиц от 30 до 3 нм удельная активность, отнесенная к суммарной поверхности нанесенного металла, возрастает от 100 до 10000 моль/моль*ч. Природа наблюдаемого положительного размерного эффекта, по-видимому, заключается в росте доли поверхностных атомов с низким координационным числом при уменьшении размера частиц;

PP-67

2) активность золотосодержащих нанокластеров возрастает с увеличением кислотности подложки: так при прочих равных условиях активность металлов, нанесенных на оксиды циркония, алюминия и титана, на порядок превосходит значения, полученные для образцов на основе оксидов цинка, кремния. Влияние кислотности носителя, вероятнее всего, объясняется формированием новых каталитических центров $Au^{\delta+}$ за счет переноса электронной плотности с золота на кислые центры Льюиса и Бренстеда носителя.

Во всех изученных процессах обнаружен ярко выраженный синергизм каталитического действия золото-никелевых нанокластеров, заключающийся в резком росте (в 100-1000 раз) активности нанесенных Au+Ni кластеров по сравнению с суммой активности кластеров индивидуальных металлов. Эффект синергизма инвариантен методу синтеза. Величина эффекта экстремально зависит от соотношения нанесенных металлов. Природа синергетического эффекта может объясняться 1) возникновением новых типов активных центров $Au^{\delta+}$ в формируемых биметаллических частицах, 2) большей сегрегативной устойчивостью нанесенных частиц в смешанных катализаторах 3) спилловером молекул водорода и кислорода в контактирующих кластерах Au и Ni.

Полученные результаты могут быть использованы в процессах селективного гидрирования и гидрогенолиза углеводородов, а так же в синтезе наносистем с регулярной структурой и заданными свойствами для гетерогенного катализа, производства сенсоров, получения новых материалов для электроники, магнитных материалов и сорбентов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования (Государственный контракт № 02.740.11.0026) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант МК 158.2010.3)

Литература:

- [1] Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Nevskaya S.M., Nikolaev S.A., Lokteva E.S. *Catalysis Today* **2005**, 105, 344.
- [2] Nikolaev S.A., Smirnov V.V. *Catalysis Today* **2009**, 147S, P. S336.
- [3] Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A., Smirnov V.V., Klementiev K.V., Naumkin A.V., Volkov I.O., Vasil'kov A.Yu., Murzin D.Yu. *Topics in Catalysis* **2009**, 52, 344.

Деструктивная гидроизомеризация вторичных бензиновых фракций на бифункциональном катализаторе

**М.И. РУСТАМОВ, Х.И. АБАД-ЗАДЕ, З.А. ГАСЫМОВА, А.Н. КЯЗЫМОВА,
Р.И. ГУСЕЙНОВА, Н.Х. ЭФЕНДИЕВА**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

azmea_nkpi@box.az; anirsp@dcacs.science.az

Механизм большинства каталитических реакций, в том числе гидрокрекинга и изомеризации, качественно описывается в рамках карбоний-ионной теории, согласно которой активными промежуточными частицами в реакциях являются карбокатионы. Образование карбокатионов может протекать по ассоциативному и диссоциативному механизмам в зависимости от типа углеводорода, свойств катализатора и реакционной среды.

Образование карбокатионов из олефиновых углеводородов наиболее легко протекает по ассоциативному механизму при передаче протона от протонного кислотного катализатора к молекуле олефина.

В этой связи, одним из перспективных направлений интенсификации реакций процесса считается введение в состав сырья активирующих добавок, таких как олефины.

Наглядным примером этому служат работы, в которых в качестве активирующих добавок предлагаются концентраты олефинов, бензиновая фракция термического происхождения, высокомолекулярные олигомеры бутилена.

Нами, с целью исследования влияния непредельных углеводородов на каталитические свойства ГКД-205 (цеолитсодержащий Ni-Mo-ый катализатор), исследована деструктивная гидроизомеризация бензиновых фракций каталитического крекинга (содержание диеновых и непредельных у/в 30% мас) и коксования (содержание диеновых и непредельных у/в 34% мас.) на катализаторной системе Al-Co-Mo/ ГКД-205 в соотношении 1:1÷1:5.

Процесс проводили на проточной установке в стационарном режиме работы катализатора (200 см³) в интервале температур 240-350 °С, давлении 1,0-4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0-1,5 ч⁻¹, объемном отношении водород : сырьё 1500 л/л.

PP-68

В случае гидроизомеризации вторичных бензинов непосредственно на бифункциональном катализаторе ГКД-205 активные центры катализатора заняты ненасыщенными углеводородами, которые изомеризуются, расщепляются, гидрируются и полимеризуются, при этом они в какой-то степени становятся недоступными для превращения других углеводородов. Гидрирующая и крекирующая активность катализатора постепенно уменьшается, катализатор со временем коксуется и теряет свою активность.

В оптимальных условиях при соотношении катализаторов Al-Co-Mo/ГКД-205=1:5 исходное сырье сначала проходит Al-Co-Mo слой, в котором происходит гидрирование диеновых, смолистых, сернистых, азотистых соединений сырья и неполное гидрирование моноолефиновых углеводородов, а затем слой ГКД-205, в котором происходит гидрирование, изомеризация и расщепление углеводородов.

Негидрированные моноолефины действуют как инициаторы образования исходных карбоний-ионов путем присоединения протона кислотного носителя (катализатора ГКД-205) и ускоряют процесс. Выход изокомпонента при деструктивной гидроизомеризации бензина каталитического крекинга и коксования составляет 35, 40% мас., соответственно.

В результате проведенных исследований нами было выявлено, что при полном гидрировании непредельных углеводородов нормального и изостроения с помощью гидрирующего слоя (соотношение Al-Co-Mo/ ГКД-205 = 1:1) подавляется не только процесс дезактивации катализатора гидрокрекинга, но также процесс образования карбоний-ионов, в образовании которых участвуют непредельные углеводороды, что сопровождается снижением скорости процесса. При этом октановое число полученного бензина в процессе деструктивной гидроизомеризации бензина каталитического крекинга составляет 75 п против 82 п, а бензина коксования 70 п против 83 п, полученного при соотношении катализаторов 1:5.

Как видно, деструктивную гидроизомеризацию бензиновых фракций вторичного происхождения целесообразно проводить при соотношении катализаторов Al-Co-Mo/ГКД-205=1:5. При этом также почти не происходит гидрирование ароматических углеводородов, что способствует улучшению качества и повышению октанового числа полученных бензинов на 1-2 пункта по сравнению с исходным бензином.

Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции гидроизомеризации бензинов вторичного происхождения на катализаторе ГКД-205 по классическому бифункциональному механизму.

Новые методы гранулирования катализаторов и определение их пористости

Я.И. РУСТАМОВ^a, Ш.Г. МАМЕДОВА^b

^a*Институт полимерных материалов НАНА, Баку, Азербайджан*

^b*Сумгайытский государственный университет, Сумгайыт, Азербайджан*

ipoma@science.az

Процессы гранулирования порошкообразных катализаторов широко применяются в современных системах нефтехимии и нефтепереработки. Гранулированные катализаторы имеют повышенную сыпучесть и плотность, меньшую склонность к спеканию и истиранию. Высокая подвижность гранулированных катализаторов облегчает автоматизацию и механизацию производственных процессов.

В современном этапе существуют различные методы процесса гранулирования порошкообразных катализаторов. С технологической точки зрения способ гранулирования катализаторов методом агломерации частиц с использованием связующей жидкости более доступен. При этом в качестве последнего использование воды для трудно-водорастворимых катализаторов, имеют большую экологическую и технологическую выгоду [1, 2].

Гранулообразование всех твердых материалов основано на принципе агломерации их частиц в зависимости от силы взаимного контакта исходных частиц, где большую роль играют их поверхность контакта и форма. Основными факторами, определяющими скорость гранулообразования порошкообразных катализаторов в аппаратах с псевдооживленным слоем, являются степень увлажнения их связующей жидкостью и число столкновений частиц.

Необходимо отметить, что при увлажнении гранулируемых катализаторов на соотношение внутренней и поверхностной влаги частиц существенное влияние оказывает пористость этих частиц. При этом влага, проникая с поверхности во внутрь частиц, максимально заполняет активные поры, после которого на частицах появляется устойчивая поверхностная влага, что способствует возникновению между ними сил адгезии, являющихся фактором образования гранул из порошкообразных катализаторов. Поэтому, определение зависимости между степенью увлажнения и пористостью гранулируемых частиц является важной задачей указанного процесса [3].

С целью математического описания этой взаимосвязи было использовано общеизвестное выражение для расчета пористости твердых тел:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_k}{\rho_0} \quad (1)$$

Для описания взаимосвязи между ρ_k и минимальной влажности, обеспечивающей начало агломерации частиц предложено нами следующее выражение [3]:

$$\rho_k = \rho_w (1 - W_m) \quad (2)$$

Постановкой выражения (2) и решением уравнения (1) относительно ε получено,

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_w (1 - W_m)}{\rho_0} \quad (3)$$

Здесь, выражение (3) описывает зависимость между минимальной влажностью начала агломерации частиц и их пористости.

Где, W_m – минимальная влажность начала агломерации частиц, в масс. долях; ε – пористость гранулируемых частиц, в объемных долях; ρ_0 , ρ_w и ρ_k – истинная плотность сухого и влажного гранулируемого катализатора, а также его кажущаяся плотность, кг/м³.

В аппаратах с псевдооживленным слоем образование и рост гранул происходит за счет столкновения влажных частиц в условиях интенсивного перемешивания. При этом, актом агломерации завершаются столкновение между частицами, имеющими оптимальную влажность, способствующую возникновению силы адгезии на этих частицах. Число столкновений частиц в псевдооживленном слое можно описать уравнением вида,

$$N_c = \pi D^2 \cdot n_q \quad (4)$$

где, N_c – число столкновений частиц в единице пути движения, шт./м; D – приведенный диаметр гранулируемых частиц, м; n_q – число частиц в единице объема псевдооживленного слоя, шт./м³.

С учетом, что $n_q = \frac{6(1 - \varepsilon_1)}{\pi D^3}$ уравнение (4) преобразуется к виду,

$$N_c = \frac{6(1 - \varepsilon_1)}{D} \quad (5)$$

Здесь, ε_1 – порозность псевдооживленного слоя.

Литература:

- [1] Рустамов Я.И. Основные пути интенсификации процессов гранулирования суперфосфатов. Баку: ЭЛМ, 1985. 85 с.
- [2] А.с. 929614 СССР, МКИ С 05 В 19/12. Способ гранулирования суперфосфата.
- [3] Рустамов Я.И., Лыков М.В., Оруджев С.С. // Доклад АН Азерб. ССР. 1979. Т.35. № 9. с.51-54.

**Изучение каталитической активности нано -TiO₂ в реакции
этерификации пропиленгликоля синтетическими нефтяными
кислотами**

Н.Ф. САДИЕВА, Э.Б. ЗЕЙНАЛОВ, Ш.Н. МАГЕРРАМОВА*,

С.А. ИСКЕНДЕРОВА, Б.К. АГАЕВ

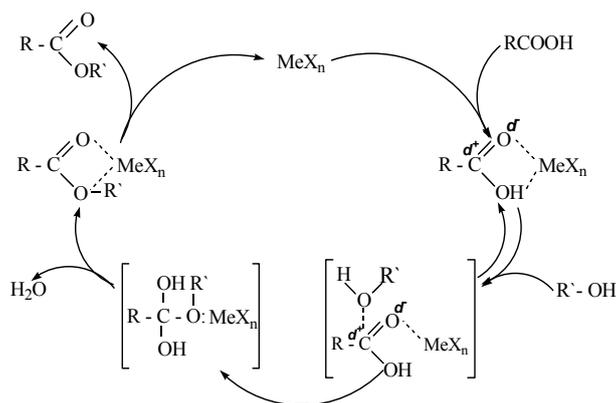
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

aykaza@inbox.ru

Основываясь на ранее полученных результатах и с целью дальнейшего изучения влияния дисперсности использованных гетерогенных катализаторов промышленного TiO₂ модификации анатаз (с промотором +Fe_mO_n и без промотора), PC-500, AT-1, «Showa Denko» (анатаз), RCl-696 (рутил) с размерами частиц 1,5 мкм, 5-10, 70 и 290 нм, соответственно, - на протекание реакции и выход полученных эфиров, были проведены серии экспериментов по этерификации пропиленгликоля синтетическими нефтяными кислотами (СНК) в температурных интервалах 80-150°C, мольном соотношении кислота : спирт = 1 : 1,3 -1,4 и количестве катализатора 0,5-1,6 мас. % [1]. Было установлено, что выход эфиров в значительной степени зависит от природы и дисперсности катализатора. Наиболее эффективным из применяемых катализаторов оказался нанодиоксид титана PC-500. Выход эфиров в присутствии указанного катализатора в оптимальном режиме - температуре 110-120°C, мольном соотношении кислота: спирт – 1:1,3. количестве катализатора 0,5-1,6 мас.% к взятой кислоте и продолжительности реакции 4-5 часов - на 10-15% превышает выход, наблюдаемый в случае использования всех других катализаторов.

Схематически, механизм этерификации в присутствии диоксидов титана можно представить следующим образом:



где R: радикал кислоты, R': радикал спирта, Me ÷ Ti (IV)

Выдвигается несколько объяснений высокой активности нанокатализаторов, катализаторов типа анатаз, в том числе и катализаторов, содержащих промоторы: высокая поверхность контакта гетерогенных наноструктур, разница в координационной ёмкости и кислотных свойствах модификаций TiO₂ - анатаз и рутил, содержание металлов переменной валентности.

Строение синтезированных пропиленгликолевых диэфиров СНК доказано методом ИК спектроскопии.

Синтезированные диэфиры СНК представляют собой маслянистые жидкости со специфическим запахом, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях.

Литература:

[1] Н.Ф. Садиева, С.А. Искендерова, Б.К. Агаев, Э.Б. Зейналов. Нанокатализ этерификации алифатических спиртов и нафтеновых кислот // Азербайджанское нефтяное хозяйство 2009; № 3, с.57-61.

Синтез бицеолитных катализаторов на основе цеолита и алюмосиликатной матрицы

Э.И. САДЫХОВА, Г.С. МУХТАРОВА, Н.Х. ЭФЕНДИЕВА

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

Баку, Азербайджан

azmea_nkpi@box.az; anipcp@dcacs.science.az

В настоящее время интенсификация процесса каталитического крекинга происходит как путем усовершенствования технологии процесса, так и путем внедрения новых цеолитсодержащих катализаторов, обладающих высокой активностью.

Применение цеолитсодержащих катализаторов сказалось на уменьшении содержания бутиленов в газе крекинга, что привело к сокращению ресурсов этих углеводородов для химической переработки.

Этот эффект, связанный с повышенной активностью цеолитсодержащих катализаторов в реакции перераспределения водорода, может быть сведен до минимума как при переходе к системам крекинга с лифт-реактором и повышении температуры крекинга, так и путем использования цеолитсодержащих катализаторов, в состав которых наряду с цеолитом типа Y вводится другой цеолит, а именно сверхвысококремнеземный цеолит типа ZSM.

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза СВК цеолита типа ZSM и создание на его основе, в сочетании с цеолитом типа Y, бицеолитного катализатора, позволяющего увеличить содержание непредельных углеводородов в газе крекинга.

Введение в состав катализатора вместе с цеолитом типа Y, СВК цеолита, повышает суммарный выход бензина на 5,8 %, октановое число на 3,5-3,7 пунктов, выход пропилена увеличивается в два раза, а выход бутиленов на 25 %.

Исследование бицеолитных катализаторов, содержащих в качестве активных компонентов цеолиты двух типов – фожазита и ультрасила, введенного в состав высокоглиноземистой алюмосиликатной матрицы показало, что введение второго цеолитного компонента – ультрасила позволяет увеличить выход непредельных углеводородов при крекинге нефтяной фракции и за счет алкилата повысить октановую характеристику бензина.

PP-71

Для получения биеолитных катализаторов использовались ZSM цеолиты, синтезированные с участием α -аминоспиртов (C_8-C_{15}). Катализаторы были исследованы на активность в крекинге керосино-газойлевой фракции в стандартных условиях.

Результаты испытаний показали, что катализаторы на основе цеолитов типа Y и СВК цеолита, синтезированных с участием α -аминоспиртов с различной длиной углеродной цепи, мало отличаются друг от друга по активности. Выход бензина равен 50-53 % мас. Что касается состава газов крекинга содержание бутиленов в газе возрастает от 11,2 до 16,1 % об., а содержание пропилена от 23 до 34 % об., по мере увеличения молекулярного веса α -аминоспирта, на основе которого был получен СВК-цеолит. Таким образом, в результате проведенного исследования установлена возможность использования в синтезе СВК-цеолита α -аминоспиртов с числом углеродных атомов в пределах C_8-C_{15} , взамен дорогостоящих и менее доступных алкиламмониевых соединений. Показано, что по способности к образованию непредельных газообразных углеводородов (бутиленов и пропилена), они не уступают катализаторам, полученным на основе цеолитов, синтезированных с участием тетраэтиламмоний бромида (йодида) и намного превосходят по указанным свойствам активность катализатора, содержащего в своем составе только цеолит типа Y, а именно, по образованию бутиленов на 4-8 %, по образованию пропилена на 4-18 %.

Катализаторы окисления меркаптанов на основе комплексов меди с донорными лигандами

И.Г. ТАРХАНОВА, М.Г. ГАНТМАН

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

itar_msu@mail.ru

Синтезированы и исследованы различными физико-химическими методами комплексы меди с азот- и серосодержащими лигандами (простыми и циклическими амидами, линейными и ароматическими аминами, пиридином, имидазолом и их производными, аминспиртами различного строения, сульфоксидами и сульфидами). Полифункциональные донорные лиганды использовали как в индивидуальном виде, так и закрепленные на минеральных носителях за счет ковалентного связывания спиртовых групп с поверхностными гидроксилами. Таким путем были получены иммобилизованные комплексы с моноэтаноламином, бутаноламином, диэтиламиноэтаноламин, гидроксоэтилпиридином. Измерена каталитическая активность полученных комплексов в катализе реакций окисления меркаптанов кислородом в мягких условиях в модельной системе – растворе меркаптанов в изооктане, а также различных образцах нефтяного сырья [1-4]. Исследование эволюции состава и строения металлокомплексов в ходе реакции позволило выделить два класса донорных лигандов, различающихся характеру их участия в каталитическом процессе. Первый класс образуют активные лиганды, являющиеся одновременно и комплексообразователем, и реагентом, взаимодействующим с субстратом-окислителем — кислородом — или субстратом-восстановителем — меркаптаном, — т.е. участвующих в сопряженных окислительных процессах. Установлена высокая активность каталитических композиций, содержащих комплексы меди с аминами и аминспиртами. Катализ в данном случае обусловлен протеканием сопряженных радикальных реакций с участием меркаптана, кислорода и лиганда, приводящих к одновременному окислению субстрата и донора. При этом ни одно из соединений по отдельности не окисляется кислородом в присутствии комплексов меди (или окисляется очень медленно), но реакции эффективно происходят, когда в системе присутствуют оба компонента. В случае сульфоксида, наряду с каталитическим окислением меркаптана кислородом воздуха,

РР-72

реализуется иной процесс – катализируемое ионами Cu (II) окисление меркаптана действием лиганда. На основании полученных данных предложена схема окисления тиолов молекулярным кислородом в присутствии комплексов меди с реакционноспособными органическими донорными соединениями.

Обнаружен другой тип каталитически активных в окислении меркаптанов композиций на основе индивидуальные и иммобилизованные на кремнеземе комплексы меди с амидами, пиридином, имидазолом и их производными. Высокая стабильность и отсутствие заметного количества продуктов окисления лиганда свидетельствует о том, что в системе происходит обратимое взаимодействие лиганда с ионом металла и субстратом, что делает указанные системы наиболее перспективными для катализа.

[1] Катализатор для окислительной демеркаптанации углеводородных композиций и способ его получения. Евразийский патент № 005122

[2] Способ очистки нефти, газоконденсата и нефтяных фракций от меркаптанов. Патент РФ № 2358004

[3] Способ очистки газовых потоков от сероводорода. Заявка на изобретение № 2009120383. Решение о выдаче патента от 13.05.2010

[4] Способ очистки углеводородных композиций от меркаптанов. Заявка на изобретение № 2009103262

Каталитическая конверсия биоэтанола

В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ^а, Р.М. ТАЛЫШИНСКИЙ^б, Ю.И. МАКАРФИ^б,

К.В. ТРЕТЬЯКОВ^б, А.М. ИЛОЛОВ^б, Н.А. ФРАНЦУЗОВА^а

^а*Московская государственная академия тонкой химической технологии*

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^б*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*

tretjakov@ips.ac.ru

На стадии каталитической конверсии биоэтанола в присутствии цеолитсодержащего катализатора HZSM-5 получали жидкую фракцию, содержащую более 50% ароматических углеводородов, которую подвергали гидрированию с целью получения топлив специального назначения. Процесс гидрирования полученной углеводородной фракции проводили в автоклаве объемом 100 мл при давлении водорода 100 атм. в присутствии Pt-содержащего катализатора. После продувки реактора азотом и водородом, реактор нагревали до 250°C и при интенсивном перемешивании проводили процесс в течение 3 часов с периодической подачей водорода. После процесса гидрирования газовая и жидкая фазы анализировались на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М». Результаты гидрирования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав жидкой фракции до и после гидрирования.

Состав жидкой фракции	Содержание, % масс		
	до гидрирования	после гидрирования	
		1,5 ч	3 ч
C ₁ - C ₂	4,19	1,42	1
C ₃	8,3	7,36	6,48
C ₄	3,26	5,17	4,93
C ₅	6,91	7,21	6,99
бензол	1,08	0,01	0,01
C ₆	11,51	22,41	22,34
толуол	4,16	0,01	0
C ₇	10,9	24,08	27,03
этилбензол	2,26	0,96	0,63
мета-, пара-ксилол	9,01	0,42	0,33
C ₈	0,1	1,19	1,05
орто-ксилол	2,03	0,25	0,21
C ₉ парафины	3,65	9,88	18,17
метил-, этил-бензол	15,53	10,05	1,34
C ₁₀ ароматика	17,11	9,58	9,49
Итого:	100	100	100
Сумма ароматики	51,18	21,28	12,01

РР-73

Таким образом, количество ароматических углеводородов в зависимости от глубины превращения, снижается по сумме от 51%, до 12-21%. При этом в конечном продукте практически отсутствует бензол. Таким образом, полученная фракция после гидрирования может быть использована как реактивное или автомобильное топливо [1].

Литература:

[1] Макарги Ю.И., Якимова М.С., Коваль Л.М., Ерофеев В.И., Талышинский Р.М., В.Ф. Третьяков. // Совместная конверсия этанола и бензола на промышленном катализаторе типа HZSM-5. Тезисы докладов. Первой всероссийской научно-технической конференции «Альтернативные источники химического сырья и топлива». Уфа. 20-23

Двухстадийный синтез наноструктурированных сульфатированных оксидов циркония и их каталитические свойства в процессе изомеризации n-парафинов

Г.А. УРЖУНЦЕВ, А.В. КРАСНОВ, В.И. ЗАЙКОВСКИЙ, Г.В. ЕЧЕВСКИЙ

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

urg@ngs.ru

Одним из основных процессов получения высокооктановых компонентов моторных топлив, не содержащих ароматических углеводородов, в настоящее время является процесс низкотемпературной изомеризации углеводородной парафиновой фракции C₅-C₆. Традиционным катализатором процесса изомеризации является хлорированный оксид алюминия, модифицированный платиной. В настоящее время осуществляется интенсивное внедрение низкотемпературного катализатора изомеризации нового поколения – сульфатированного оксида циркония, модифицированного платиной, (Pt-SZ). Активность Pt-SZ не уступает активности традиционных катализаторов на основе хлорированного оксида алюминия, а преимущества заключаются в большей устойчивости к каталитическим ядам.

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

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

Предлагаемая нами схема приготовления SZ /2/ проста и состоит из стадии терморазложения аммиачного раствора оксикарбоната циркония в водной среде, с последующей адсорбцией на суспензию гидратированного оксида циркония модифицирующих компонентов – металла VIII группы и аниона – сульфата, вольфрамата и т.д. Гидратированный сульфатированный оксид циркония фильтруется, и подвергается экструзионной грануляции без связующего.

Способами регулирования свойств катализатора являются: разбавление, температура, скорость подачи карбонатного комплекса, введение добавок, обеспечивающих образ

PP-74

цепи полимеризации комплекса. Например, увеличение разбавления приводит к плавному и воспроизводимому изменению дисперсности частиц от 7 до 13 нм. Полученные по такому способу образцы SZ имеют поверхность от 150 до 220 м²/г катализатора, что в 1.5-2 раза превышает показатели поверхности SZ, полученного традиционным способом.

Катализатор низкотемпературной изомеризации, полученный в оптимальных условиях, представляет собой по данным РФА хорошо окристаллизованный, тетрагональный оксид циркония с поверхностью до 220 м²/г. Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтверждают правильность оценки дисперсности из данных РФА.

Каталитическая активность Pd-SZ исследована в реакции скелетной изомеризации углеводородов - бутана, пентана, гексана, и углеводородной фракции НК-62. Показано, что его активность в изомеризации пентана и гексана весьма высока. Равновесная степень превращения для этих углеводородов достигается при нагрузках более 4 час⁻¹.

В условиях одинаковых с изомеризацией пентана и гексана равновесная степень превращения н-бутана не достигается даже в области очень низких нагрузок. Показано, что активность катализатора Pd-SZ в изомеризации н-бутана определяется концентрацией водорода в исходной смеси. При мольных соотношениях водород/н-бутан – 0.15-0.3 сульфатированный оксид циркония проявляет высокую активность, селективность и стабильность в изомеризации н-бутана, что делает его перспективным в качестве замены хлорированного оксида алюминия в процессе «Бутамер».

В результате исследований поведения разработанного нами катализатора в течение длительного пробега в изомеризации пентан-гексановой промышленной фракции НК-62 были получены следующие результаты. В течение 40 часов пробега активность катализатора не изменялась; средний показатель селективности по изопентану составил 72 %, по сумме диметилбутанов - 49 %, индекс изомеризации TIN составил в среднем 121 пункт, что позволяет оценить октановое число изомеризата более чем в 86 пунктов. Сопоставление активности разработанного в Институте катализа и промышленного катализатора показывают, что катализатор, полученный по методу терморазложения оксикарбоната циркония, более активен, что позволяет снизить температуру процесса и получить дополнительное увеличение октанового числа изомеризата.

Литература:

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

Электронная структура нанотрубок

А.А. ФАТУЛЛАЕВ, С.А. ФАТУЛЛАЕВ, Ф.С. БЕХНИЯ, А.Ф. АХМЕДОВ

НИИ Аэрокосмической информатики НАКА, Баку, Азербайджан

Многие из перспективных направлений в материаловедении, нанотехнологии, прикладной химии связываются в последнее время с фуллеренами, нанотрубками и другими похожими структурами, которые можно назвать общим термином углеродные каркасные структуры. Углеродные нанотрубки уже зарекомендовали себя как универсальный строительный материал нанотехнологии. С их применением получают диоды, транзисторы, осцилляторы и нанокатализаторы. Различные нанокатализаторы уже применяются при обработке сырой нефти.

Нанотрубки являются квазиодномерными периодическими структурами. Вдоль окружности на нанотрубку налагается дополнительное граничное условие, которое можно выразить, как $C_n \cdot K = 2\pi l$, где l – действительное число. Расчёты зонной структуры предсказывают, что индексы (n,m) т.е. диаметр и угол хиральности определяют полностью электрические свойства однослойной нанотрубки. Изолированная графитовая плоскость является полупроводником с нулевой запрещённой зоной, чья электронная структура вблизи энергии Ферми задаётся заполненной π и пустой π^* зонами. Эти зоны имеют линейный закон дисперсии и пересекаются в точке K зоны Брюллиена на уровне Ферми. Поверхность Ферми идеальной графитовой плоскости состоит из шести угловых K точек. При образовании трубки, вследствие периодичности граничных условий вдоль окружности, могут быть разрешены только некоторые K -состояния планарной графитовой поверхности. Разрешённые K -состояния зависят от диаметра и хиральности трубки. Если разрешённые K включают точку K , то система является металлической с отличной от плотности состояний на уровне Ферми, что соответствует одномерному металлическому проводнику. Если же точка K не включена, то система является полупроводниковой с различным размером энергетической щели. Важно отметить, что состояния вблизи энергии Ферми, как в металлических, и в полупроводниковых трубках, являются состояниями вблизи точки K и, следовательно, транспортные и другие свойства нанотрубок определяются состояниями на разрешенных уровнях. Так, например, зона проводимости и валентная зона полупроводниковой трубки исходят из

PP-75

состояний вдоль уровня, ближайшего к точке К. В действительности зонная теория для $n-m=3j$ трубок даёт металлический тип проводимости, но при искривлении плоскости открывается небольшая щель в случае ненулевого j .

Нанотрубки типа кресло (n,n) в одноэлектронном представлении остаются металлическими вне зависимости от искривления поверхности, что обусловлено их симметрией. С увеличением радиуса трубки R ширина запрещённой зоны для полупроводников с большой и малой шириной уменьшается по закону $1/R$ и $1/R^2$, соответственно. Таким образом, для большинства экспериментально наблюдаемых нанотрубок щель с малой шириной, которая определяется эффектом искривления, будет настолько мала, что в условиях практического применения все трубки с $n-m=3j$ считаются металлическими при комнатной температуре. Когда диаметр нанотрубок возрастает, все большее число волновых векторов может быть размещено по окружности. Это влечёт за собой превращение нанотрубки в структуру 2D типа. Металлы имеют высокую проводимость благодаря тому, что огромное количество электронов может беспрепятственно проникнуть в зону проводимости. В полупроводниках электронам требуется придать дополнительную энергию, чтобы преодолеть энергетическую щель до первого свободного уровня проводимости. Графит является полуметаллом, т.е. имеет низкую проводимость без приложенного внешнего поля, т.к. только малая часть электронов может пройти сквозь узкий канал в зону проводимости.

Конверсия пропан-бутановой смеси в углеводороды ароматического ряда на Pt-алюмосиликатном катализаторе

М.П. ФРОЛОВ^а, Р.И. КУЗЬМИНА^а, А.В. ВОСМЕРИКОВ^б, Н.А. ЮРКИН^с

^а*ГОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
«Институт химии»*

^б*Учреждение РАН Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

^с*ЗАО «Химико-технологический центр», Новосибирск, Россия*

MPFROLOV@MAIL.RU

В связи с дефицитом нефтяного сырья в последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке процессов получения из природного и попутного нефтяного газов окиси углерода, низших олефинов, метанола, моторных топлив и ароматических углеводородов. Разработка таких процессов невозможна без усовершенствования существующих и создания новых каталитических систем. Особый интерес представляют молекулярные сита, содержащие переходные металлы в качестве решеточных атомов. Такие материалы могут обладать уникальными каталитическими свойствами, отличными от традиционных пропиточных систем. Ярким примером могут служить железосодержащие молекулярные сита Fe-ZSM, которые, подобно ферменту метанмонооксигеназа, способны при комнатной температуре окислять метан до метилового спирта.

Наиболее распространенным дегидрирующим компонентом, входящим в состав катализаторов многих процессов нефтепереработки, является платина. В настоящее время в промышленности для ее введения в катализатор используется метод пропитки, при котором металл с большей или меньшей степенью дисперсности наносится на поверхность носителя (оксид алюминия, цеолит). Однако частицы платины, нанесенной таким образом, подвержены отравлению каталитическими ядами и постепенному спеканию в ходе реакции. В данной работе исследовался полученный в Институте химии нефти СО РАН катализатор, представляющий собой цеолит структурного типа ZSM-5 с введенной в состав алюмосиликатного каркаса платиной ($[Pt] = 0,05 \text{ мас.}\%$) на стадии гидротермального синтеза. Каталитическая активность данного катализатора оценивалась по отношению к низшим алканам (пропан, бутан, изо-бутан), т.е. к относительно недорогому сырью, которое имеется в избытке.

PP-76

Испытания проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 300-500 °С и при объемной скорости подачи сырья 100 ч⁻¹. В качестве исходного сырья использовалась пропан-бутановая фракция (ПБС), состав которой соответствовал ГОСТу Р 52087-2003. Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица – Состав продуктов превращения ПБС на Pt-содержащем пентасиле

Наименование	Исходная смесь	Выход продуктов, % об.		
		Температура, °С		
		300	400	500
водород	–	0,2	1,9	3,1
алканы C ₁ -C ₂	0,1	0,3	0,6	4,9
пропан	19,8	35,2	40,3	22,8
н-бутан	47,8	30,5	8,6	1,9
изо-бутан	32,1	27,2	10,5	2,1
n-C ₅ -C ₆	0,2	1,4	0,5	0,1
i-C ₅ -C ₆	–	2,2	1,1	0,2
i-C ₁₀ -C ₁₂	–	0,6	2,2	2,7
бензол	–	0,1	1,8	6,4
толуол	–	0,7	9,0	17,5
о,м,п-ксилолы + этилбензол	–	0,9	14,8	17,8
нафтены C ₅ -C ₆	–	следы	0,2	следы
этилен	–	0,1	0,2	0,7
пропилен	–	следы	0,2	0,6
олефины C ₄	–	0,1	0,3	0,4
олефины C ₅	–	следы	0,1	0,1

Основными продуктами превращения пропан-бутановой фракции являются ароматические углеводороды C₆-C₈, водород, метан и этан. В небольших количествах в продуктах реакции присутствуют парафины нормального и изомерного строения с числом атомов углерода больше четырех, выход которых снижается с повышением температуры в результате возрастания скорости крекинга. Суммарная конверсия бутанов при 300, 400 и 500 °С составила соответственно 10,7, 66,7 и 94,0 %. Пропан, являющийся продуктом конверсии бутанов при 300 и 400 °С, при температуре 500 °С уже сам подвергается превращению с образованием ароматических углеводородов.

Таким образом, показана возможность конверсии пропан-бутановой фракции в углеводороды ароматического ряда – ценное сырье для нефтехимического синтеза, в присутствии катализаторов нового поколения, представляющих собой кристаллические элементоалюмосиликаты.

Каталитическая очистка метанольной воды от метанола**В.И. ШАРКИНА, Л.К. СЕРЕГИНА, В.Н. ЕФРЕМОВ, В.Г. ЩАНКИНА^a,****Г.С. ФАЛЬКЕВИЧ^b**^aООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Россия^bООО «САПР-НЕФТЕХИМ», Москва, Россия

vesat@yandex.ru, sapr@sapr-n.ru

В настоящее время одним из наиболее перспективных экологически чистых способов получения альтернативных топлив считается способ получения с использованием синтез – газа. При этом образуется побочный продукт - вода с примесью токсичного метанола (так называемая «метанольная» вода). Применение традиционных, не каталитических методов очистки от метанола требует значительных энергетических и экономических затрат.

В литературе сведений, касающихся каталитической очистки воды от метанола явно не достаточно. Вместе с тем, известно, что в присутствии водяного пара при соотношении пар/газ=1 в промышленности эксплуатируются Cu-содержащие катализаторы конверсии оксида углерода с водяным паром. Наиболее устойчивые к воздействию парогазовой среды - это контакты, содержащие соединения хрома. Поэтому, на начальном этапе работы рассмотрен метод очистки метанольной воды от метанола, содержание которого, не превышает 5% масс. с использованием существующих Cu-Cr-содержащих катализаторов конверсии CO с водяным паром. Были исследованы промышленные Cu-содержащие катализаторы, в составе которых, содержание Cr₂O₃ 12,9 и 25,8 % масс.

Испытания проводились на лабораторной установке проточного типа в мелком зерне и в таблетке, в интервале температур от 200 до 300°С, время испытания от 4 до 23 часов. У образцов до и после и после проведения экспериментов определялись фазовый состав и прочность. Об активности судили по степени разложения метанола, анализ которого осуществлялся на хроматографе «Цвет-2000 М» с детектором ионизации в пламени на капиллярной колонке длиной 50 м с внутренним диаметром 0,32 мм на фазе Se-54.

Показано, что промышленные образцы Cu-содержащего катализатор конверсии CO с водяным паром обладают высокими показателями по активности. Так, степень разложения метанола, растет по мере повышения температуры от 200 до 300° С с 0,61-0,66 до 0,95-0,98 соответственно, но прочность после испытаний снижается. Получение катализатора с прочностью устойчивой к воздействию пара является предметом дальнейшей работы.

Результаты выполненной работы на начальном этапе, показали принципиальную возможность осуществления очистки от метанола на Cu-Cr-содержащих катализаторах.

**Использование метода термообработки в поле СВЧ в процессе
приготовления катализаторов окислительного аммонолиза
алкилароматических углеводородов**

**В.Е. ШЕЙНИН, З.М. МАГЕРРАМОВА, Н.И. ГЕЙДАРЛЫ, Т.Ч. АЛИЕВА,
Ю.Н. ЛИТВИШКОВ**

*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан
itpcht@itpch.ab.az*

Исследован процесс синтеза тонкодисперсного γ - Al_2O_3 из продуктов Гянджинского Глиноземного комбината (ГГК), включающий стадии образования и декомпозиции алюмината натрия, сушки и прокалики гидрогеля гидроксида алюминия.

При формировании носителя и катализаторов был применен нетрадиционный метод термообработки – в поле СВЧ. Изучено влияние условий термической обработки гидрогеля гидроксида алюминия на формирование текстурных характеристик γ - Al_2O_3 и показано, что влияние сверхвысокочастотного нагрева проявляется уже на стадии сушки гидрогеля гидроксида алюминия. Образцы $\text{Al}(\text{OH})_3$, подвергнутые сушке традиционным источником тепла (электронагрев), а также образцы, полученные смешанным нагревом и экспонированные в СВЧ-поле малой напряженности, характеризуются относительно низкими значениями удельной поверхности, суммарного объема пор и значительным разбросом распределения объема пор по размерам. При использовании СВЧ – нагрева удельная поверхность и суммарный объем пор увеличиваются. В распределении же пор по диаметру наблюдается снижение содержания мелких и крупных пор и преобладание пор среднего диаметра.

На катализаторе, синтезированном на базе продуктов ГГК и с применением СВЧ-излучения, изучен процесс окислительного аммонолиза толуола. Определен оптимальный состав Bi-Sb-V-катализатора, незначительно отличающийся от состава катализатора, приготовленного традиционным методом без применения технологии СВЧ. Селективность по бензонитрилу составила 98% при почти полной конверсии толуола. Сопоставление интенсивности рентгеновских линий на дифрактограммах образцов, приготовленных традиционным методом и с применением СВЧ-излучения, показало, что последние характеризуются большей интенсивностью линий, приписываемых фазе ванадата сурьмы, ответственной за образование бензонитрила.

С целью сравнения каталитической активности этих образцов были изучены кинетические закономерности реакции окислительного аммонолиза толуола на катализаторах оптимального состава. Эксперимент выполнен в отсутствие искажающего влияния процессов массо- и теплопереноса в безградиентной системе при постоянной активности катализатора.

Изучение кинетики показало, что превращение толуола в бензонитрил и диоксид углерода протекает по параллельной схеме. Предложена кинетическая модель процесса и рассчитаны ее константы на РС в Windows XP Professional с применением методов скользящего допуска и Пауэлса. Сравнение полученных данных показало, что на обоих катализаторах примерно одинаковые величины энергий активации. Но величины предэкспоненциального множителя в уравнениях, относящихся к катализатору, приготовленного с использованием технологии СВЧ, приблизительно в 2,7 раз больше. Это свидетельствует о том, что те же показатели по скоростям и селективности могут быть достигнуты на таком катализаторе при значительно более низких температурах.

По-видимому, резкое увеличение величины предэкспоненциального множителя (частотного фактора) в уравнениях Аррениуса связано с ростом концентрации активной фазы ванадата сурьмы в катализаторах, приготовленных с применением технологии СВЧ.

Подбор катализаторов для синтеза ароматических углеводородов из сжиженного газа

Б.Э. ШЕРМАТОВ

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт

им. А. Султанова (УзКФИТИ), Ташкент, Узбекистан

uzkfiti@rambler.ru

Каталитическая химия углеводородов приобрела в последнее время особое значение, в связи с бурным развитием нефтехимии и переходом промышленности органического синтеза на нефтехимическое сырьё и природный газ.

Разработка новых катализаторов и определение технологических параметров процесса (температура, давление, время и т.д.) позволяют путем дегидрогенизацией синтезировать ароматические углеводороды из сжиженного газа.

С этой целью, для синтеза катализаторов, получены носители из гидроокиси алюминия и бентонита. Полученные образцы носителей пропитывают раствором, содержащие активные компоненты т.к. . Ni, Co, Cd, и Zn.

Пропитанные носители сушат при температуре 120-130 °С в течение 3 часов и проводят прокалку при температуре 500-550°С в течение 4 часов.

Полученные катализаторы имеют большую удельную поверхность, объем пор и достаточную прочность.

Активность и селективность катализатора данного процесса определяется на лабораторной установке, которая позволяет изучить влияние температуры, давления, скорость подачи сырья, время контакта на выход целевого продукта. Установка позволяет провести опыты по ароматизации сжиженного газа с давлением до 16 кгс/см² или без давления в пределах температур 250-800 °С, при объемной скорости 0,05 – 100 час⁻¹, на 150 г катализатора. Компонентный состав исходного, промежуточного и конечного сырья определяется хроматографическим методом анализа.

В связи с этим основные исследования будут направлены на увеличение выхода целевого продукта, снижение температуры, давления процесса, создание и усовершенствование катализаторов из местного сырья для синтеза ароматических углеводородов из сжиженного газа.

Каталитические системы, содержащие наночастицы Fe, Co, Ni и Mn для гидрогенизации смесей оксидов углерода

Т.Ф. ШЕШКО, Ю.М. СЕРОВ

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

sheshko@bk.ru

Объектами исследования адсорбционных и каталитических свойств в отношении гидрогенизации оксидов углерода являлись моно-, би- и три-металлические системы, содержащие наночастицы Ni, Co, Fe, и Mn, матрицированные в Al₂O₃.

Методом термопрограммируемой десорбции впервые исследовано взаимодействие оксидов углерода и их смеси с поверхностью монометаллических катализаторов, содержащих наночастицы железа и никеля. Установлено, что оба оксида адсорбируются как молекулярно, так и диссоциативно. При совместной адсорбции оксидов углерода конкуренция между CO и CO₂ не происходит. Показано, что преадсорбция водорода на поверхности вызывает упрочнение связи Me-CO, повышает энергию активации десорбции и усиливает диссоциативную хемосорбцию монооксида углерода, а также способствует активации поверхности катализаторов, что приводит к появлению в продуктах десорбции углеводородов.

Гидрогенизация смеси оксидов углерода протекает через стадию диссоциативной адсорбции обоих компонентов. Природа компонента влияет на степень диссоциации как CO, так и CO₂. Основными продуктами реакции являлись метан, этилен, пропилен, а на кобальтсодержащих образцах еще и этан. При проведении гидрогенизации на катализаторе Fe-Mn/Al₂O₃ наблюдалось существенное снижение выходов по метану, однако селективность по олефинам в среднем в 4-4,5 раза превосходила данные, полученные на Fe-Co/Al₂O₃ и Ni-Fe/Al₂O₃ системах.

При проведении гидрогенизации на триметаллических катализаторах в тех же условиях и при тех же соотношениях реагентов, что и на биметаллических образцах, наибольшие выходы по метану зафиксированы для Fe-Co-Ni /Al₂O₃ катализатора, они значительно превосходят не только данные по другим трехкомпонентным системам, но и почти в 2 раза выходы для биметаллического Fe-Co/Al₂O₃ катализатора. А наиболее селективным по олефинам оказался Fe-Co-Mn/Al₂O₃ образец. На многих

PP-80

полиметаллических катализаторах наблюдался синэргетический эффект в отношении образования как метана, так и олефинов.

Установлено, что удаление из реакционной смеси монооксида углерода повысило выходы парафинов как при проведении реакции в стехиометрическом соотношении CO_2 : H_2 , так и в недостатке последнего, однако, резко снизило выход олефинов. В то же время при гидрировании CO_2 в отличие от гидрогенизации смеси оксидов углерода, наблюдалось увеличение энергии активации образования насыщенных углеводородов C_1 - C_3 и предфактора.

Направление реакции по маршрутам, приводящим к образованию метана и других алканов или к олефинам также определяется и соотношением концентраций H_{II} (прочносвязанного) и H_{I} (слабосвязанного) на поверхности активной фазы, которое, в свою очередь, зависит от свойств металла и размера наночастиц. Возрастание концентрации водорода в форме H_{II} увеличивает выход олефинов. Различия в каталитической активности полиметаллических образцов могут быть связаны либо с различной скоростью диффузии слабосвязанного водорода (H_{I}) по поверхности катализатора. Нельзя исключить и возможность джамповер-эффекта, когда образующиеся на железных центрах CH_2 -радикалы переносятся на никель или кобальт через газовую среду, где происходит их дальнейшая гидрогенизация атомарным водородом (H_{I}) до метана, а этилен образуется на железе и марганце.

Применение методов квантовой химии для исследования кинетических закономерностей процесса алкилирования

Ирэна О. ШНИДОРОВА, Вероника А. ФЕТИСОВА, Наталия С. БЕЛИНСКАЯ,
Анатолий В. КРАВЦОВ

Томский политехнический университет, Томск, Россия

fetisovava@mail.ru

Одним из перспективных направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности является производство синтетических моющих средств, и, следовательно, линейных алкилбензолов (ЛАБ) как сырья для их производства [1].

В решении задач оптимизации химико-технологических процессов хорошо себя зарекомендовали методы математического моделирования и разработанные на их основе компьютерные моделирующие системы. Эффективность и возможности применения разрабатываемых систем зависят от уровня детализации схемы превращения реагентов и определяются разработчиками на стадии составления, в зависимости от поставленных задач. Особенностью одной из стадий производства ЛАБ – алкилирования бензола олефинами $C_{10} - C_{14}$ является его многокомпонентность: в реакционной смеси присутствуют гомологи олефинов с различной длиной цепи, положением двойной связи, степенью разветвленности, а также диолефины. Согласно результатам термодинамического анализа, каждое из названных веществ может принимать участие в реакциях образования ЛАБ, тяжелого алкилата, изомеризации по положению двойной связи и строению углеродного скелета. Учет всех изложенных реакций в схеме превращений углеводородов в процессе алкилирования затруднен по причине большой размерности математического описания и не будет являться показательным с технологической точки зрения. Таким образом, целью данной работы является исследование кинетических закономерностей процесса алкилирования с использованием квантово-химических методов расчета, а также выбор необходимого уровня детализации схемы превращений.

Для расчета предэкспоненциального множителя, входящего в уравнение расчета константы скорости реакции, использовалась энтропия образования переходного состояния [2]:

$$k_0 = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} \quad (1)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, входящей в уравнение константы скорости реакции; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; k^* – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж·с; χ – коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент); ΔS_0^\ddagger – энтропия переходного состояния, Дж/(моль·К). Термодинамические характеристики переходного состояния рассчитывались с использованием программного пакета GAUSSIAN 98 и HyperChem 8, процедуры PM3. Результаты проведенных расчетов представлены на рисунках 1 – 2.

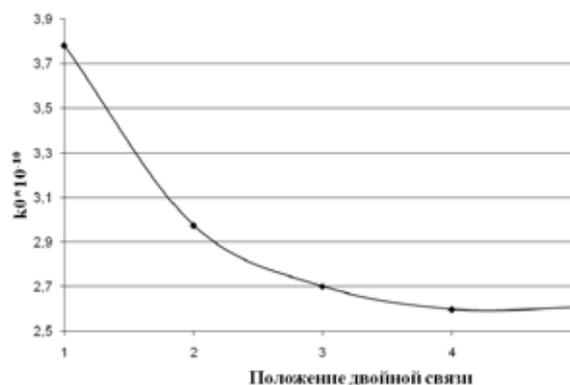
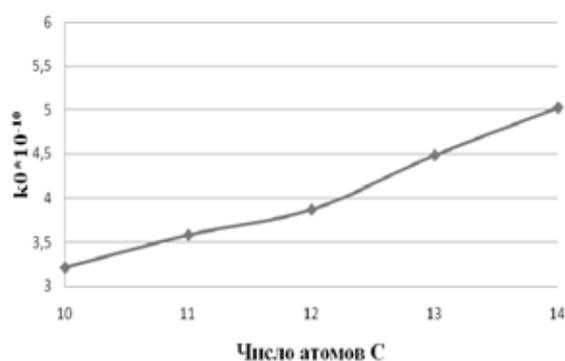


Рисунок 1 – Зависимость значения k_0 от длины углеродной цепи в молекуле олефина
Рисунок 2 – Зависимость значения k_0 от положения двойной связи

Из приведенных выше закономерностей можно сделать следующие выводы:

- 1) Значение предэкспоненциальных множителей для реакций, в которых принимают участие олефины с различной длиной цепи существенно зависит от числа атомов углерода в молекуле (рис. 1). Поэтому при составлении математической модели целесообразно все реагенты рассматривать как отдельные компоненты, в зависимости от числа атомов углерода.
- 2) Реакционная способность олефинов-1 значительно выше, чем олефинов с двойной связью у других атомов углерода (рис. 2). Это можно объяснить нестабильностью соответствующего карбокатиона. Таким образом, при составлении математической модели необходимо выделять олефины-1 в отдельный компонент.

Литература:

- [1] Шнидорова И.О., Фетисова В.А., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Функ А.А. Разработка кинетической модели процесса алкилирования бензола олефинами //Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3 – с.24-31
- [2] Фетисова В.А., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Построение математической модели процесса алкилирования бензола высшими олефинами //Катализ в промышленности, 2009, - № 6. - с. 27-33.

Гетерогенно-каталитическое окисление хлорбензолов

А.Д. ЭФЕНДИ^a, М.Л. ХАТИБИ^b, М.Р. МАНАФОВ^a

^a*Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан*

^b*Тегеранский университет, Тегеран, Иранская Исламская Республика*

mmanafov@gmail.com

Хлорбензолы являются отходами многих производств, токсичными веществами и трудно подвергаются утилизации, особенно в отходящих газовых выбросах. Их концентрации в потоке очень малы $-1,0 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что создаёт дополнительные трудности для их выделения. Хотя в водных растворах эта концентрация на порядок выше, тем не менее, их разделение и накопление является экономически невыгодным. Поэтому поиск каталитических систем для их утилизации и превращения в ценные соединения является актуальной задачей. Изучив закономерности окисления бензола в малеиновый ангидрид и другие соединения, мы предприняли попытку повторить исследования реакции окисления хлорбензолов, используя аналогичные катализаторы. Однако, массивные катализаторы, такие как оксиды ванадия, фосфора и их смесь, не проявляли особенно высокую активность. Поэтому нами были синтезированы каталитические системы на базе оксида ванадия, нанесенного на различные носители, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и промотированные различными оксидами. Каталитические системы, промотированные оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, хотя и показывали хороший результат при окислении фурановых соединений, в реакциях окисления хлорбензолов высокой активности не проявляли. Поэтому были синтезированы следующие образцы катализаторов $V-P-O/Al_2O_3 + MoO_3$, $V-P-O/SiO_2 + MoO_3$, $V-Mo-O/Al_2O_3 + P_2O_5$, $V-Mo-O/SiO_2 + P_2O_5$, $V-Mo-O/SiO_2 + Co_2O_3$, которые показывали высокую активность при окислении хлорбензолов в малеиновый ангидрид и их хлорпроизводные. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что активными фазами являются V_2MoO_8 , $V_9Mo_6O_{40}$, $VOPO_4$ в присутствии V_2O_5 , P_2O_5 , MoO_3 при соотношении $V:P:Mo=1:1:0,5$ и $1:1:1$. Также для получения информации о природе и силе активных центров на поверхности этих образцов проведены дериватографические исследования адсорбции ацетона, бутиламина, CO_2 , фенола. Было показано, что на поверхности катализаторов имеются физически слабые, средние, сильные электроноакцепторные и окислительные центры, ответственные за реакцию

PP-82

окисления хлорбензолов. Окисление хлорбензолов проводилось при температурах 673-773К, временах контакта 0,1-1,1 сек., соотношении ХБ:О₂ = 1:5–1:25, при которых конверсия хлорбензолов достигалась 60-100%, выходы малеинового ангидрида – 30-40%, монохлормалеинового ангидрида –35-40%, дихлормалеинового ангидрида – 40-50%.

Pt(Pd)-цеолитный катализатор гидроочистки малосернистых дизельных фракций

**С.А. ЯШНИК^а, А.И. СТАДНИЧЕНКО^а, О.В. ПАШКЕ^а, А.В. ИЩЕНКО,
З.Р. ИСМАГИЛОВ^а, А.И. БОРОНИН^а, С.Г. АЛИЕВА^б, С.Ш. ГУСЕЙНОВА^б,
Э.Г. ИСМАИЛОВ^б**

^а*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

^б*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан*

yashnik@catalysis.ru

Нанесенные Pt- и Pd-катализаторы рассматриваются как перспективные системы для второй стадии двухстадийной гидроочистки дизельных топлив, когда содержание серы снижено до уровня 300-350 ppm на сульфидных Co(Ni)Mo/Al₂O₃ катализаторах [1,2]. Основным ограничением к использованию благородных металлов в катализаторах гидроочистки является их дезактивация органическими соединениями серы и сероводородом [3]. Учитывая, что в дизельных фракциях из азербайджанских нефтей (прямогонной и ее смеси с продуктами вторичной переработки) содержание серы не превышает 1200-2000 ppm, то Pt(Pd)-катализаторы могут представлять интерес для процесса одностадийной гидроочистки указанных дизельных фракций.

В данной работе изучены каталитические свойства Pt(Pd)-цеолитсодержащего катализатора в гидроочистки прямогонной и вторичной дизельных фракций с содержанием серы до 2000 ppm, и физико-химические свойства свежего, отработанного и регенерированного образцов.

Для повышения сероустойчивости дизайн Pt(Pd)-катализатора был организован в соответствии с концепцией, предложенной Song [3]. Пористая структура носителя содержала микропоры цеолита (0.55 нм) и мезопоры между кристаллитами Al₂O₃ и цеолита, покрытыми пленкой монтмориллонита (8-12 нм). По данным ПЭМВР, частицы Pt(Pd) размером 1-2.5 нм располагались в мезопорах на поверхности кристаллитов Al₂O₃ и цеолита (Рис. а). В соответствии с [4,5] не исключено также присутствие частиц Pt⁰ размером до 2 нм в микропорах ZSM-5 ($v_{CO} = 2065 \text{ см}^{-1}$) с электрон-дефицитными атомами Pt, взаимодействующими с одной или двумя ОН-группами цеолита.

Изучение влияния температуры процесса на эффективность гидроочистки прямогонной дизельной фракции на Pt(Pd)-цеолитном катализаторе показало, что катализатор обеспечивает снижение содержания серы с 1065 ppm до 36-48 ppm в интервале температур 280-320°C (Табл.). При этом, содержание ароматических углеводородов уменьшается вдвое при температурах процесса 280-300°C. При аналогичных условиях гидроочистки, содержание серы в смеси прямогонного дизельного топлива с газойлем

PP-83

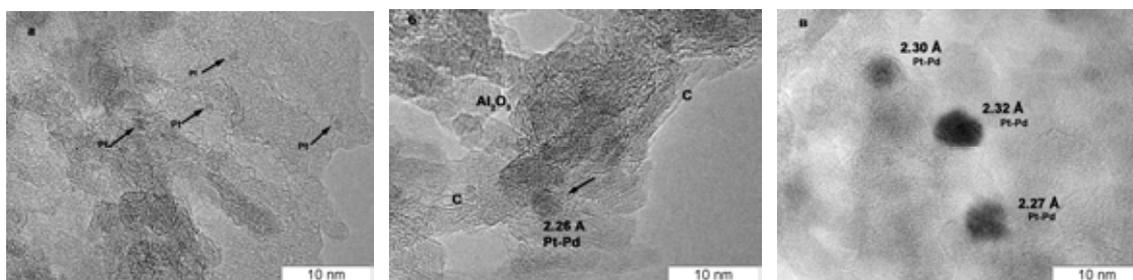
каталитического крекинга и коксования (70:15:15) снижается с 2000 до 110-175 ppm. Повышение температуры процесса до 340°C и выше нежелательно, поскольку при этих температурах начинают преобладать процессы дегидрирования и крекинга, приводящие к повышению содержания ароматических углеводородов, снижению степени гидрообессеривания и выхода дизельной фракции.

Отработанной катализатор содержит частицы Pt-Pd сплава и Pt⁰(Pd⁰) размером 2-4 нм, изменение размера частиц обусловлено предварительной обработкой катализатора в восстановительных условиях. Поверхность носителя и частиц Pt(Pd) в отработанном катализаторе была покрыта тонкой пленкой углерода. Содержание углерода и степень поликонденсации возрастали при повышении температуры процесса от 280°C до 340°C (до 9 мас% C, H/C=1,27). Согласно данным ДТА, химического анализа и ПЭМВР, дезактивация катализатора была обратимой. После прокаливания катализатора на воздухе при 400°C, содержание углерода не превышает 0.3 мас.%, текстурные характеристики катализатора восстанавливаются до значений, характерных свежему катализатору, однако размер частиц Pt-Pd сплава несколько увеличивается (до 3-6 нм).

Таблица. Характеристики прямогонного ДТ и гидрогенизатов, полученных на Pt(Pd)-цеолитном катализаторе при давлении 4 МПа, LHSV – 0.5 ч⁻¹ и H₂/сырье – 500 л/л

Показатели	Сырье 1	Температура процесса, °С			
		340	320	300	280
Плотность, d_4^{20} , кг/м ³	846,7	876,6	844,0	844,3	843
Фракционный состав, °С					
Н.к., 10 %	210	64	78	184	205
50 %	271	267	268	275	269
К.к., 96 %	353	359	348	355	351
Содержание серы, ppm	1065	310	48	44	36
Содержание ароматических углеводородов, % мас	20	49,5	16,5	14	9
Цетановое число	45	38	42,1	42	42,5

ПЭМ изображения Pt-Pd- катализатора, свежего (а), отработанного (б) и регенерированного (в)



Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН, Интеграционный проект №118 (2009-2011)

Литература:

- [1] Navarro, R.M.; Pawelec, B.; Mariscal, R.; Fierro, J.L.G. *J. Catal.* **2000**, *189*, 184.
- [2] Ismagilov, Z.R.; Yashnik, S.A.; Startzev, A.N., et.al. *Catal. Today* **2009**, *144*, 235.
- [3] Song C., *CHEMTECH* **1999**, *29*(3), 26.
- [4] Exner, D. *J.Chem. Soc.-Far. Trans. I* **1988**, *84*, 4097.
- [5] Kubanek, P. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 89.

Author Index (Авторский указатель)*)

**) В авторский указатель включены фамилии авторов на английском и русском языках, в соответствии с языком, на котором представлены тезисы докладов.*

ABASOV S.I.	163	HEINRICH Lothar A.	7, 80
ABBASOV M.F.	125	HENDROMARTONO	143
ABBASOV Y.A.	125	IDRISS Hicham	22
ABBASOV Ya.A.	144	ISAEVA Nurkhon F.	71
ABBASSOV M.F.	41	ISMAILOV E.H.	34, 144
ABDULLAEV Y.G.	127	ISMAYILOV E.G.	125
ABDULLAYEVA G.N.	123	ISUPOVA Lyubov A.	169
ABDULLAYEVA M.Y.	125	IVANOVA Alexandra S.	51, 149
ADJAMOV K.Yu.	106	JAFAROVA N.A.	41
AFONIN A.A.	66	JANIBAYOV Nazil F.	16
AGAGUSEYNOVA M.M.	123	KALBALIYEVA E.S.	144
AGAYEVA S.B.	163	KASAIKINA O.T.	146
AKHMEDOV Vagif M.	20	KASHKAY A.M.	146
ALEKSANDROV Pavel A.	75,	KEIM Willi	12
ALEKSANDROV Pavel V.	149	KHABIBOVA A.K.	138
ALIEVA N.M.	127	KHARLAMPIDI Kh.E.	44, 133, 162
ALIMARDANOV Kh.M.	41, 125	KHODAKOV A.Y.	86
ALIYEVA A.A.	41	KHRAMEEVA N.P.	146
ALIYEVA R.V.	144	KIRICHENKO Evgenia N.	75
AL – KHOWAITER Soliman H.	20	KIRILIN A.	147
AMIRASLANOVA M.N.	127	KLIMOV O.V.	68
ANISKOVA T.V.	66	KONONALOV V.V.	70
ANTONOV S.A.	129	KORNEEVA Eugenia V.	51, 149
ARBUZOVA Nina V.	151	KOROBITSYNA Ludmila L.	151
AZIZOV A.H.	16, 144	KOZLOV Vladimir V.	151
BABAEV A.I.	95	KRAIKIVSKII Petr B.	155
BACHURIKHIN A.L.	131, 132	KRIVENTSOV Vladimir V.	161
BARBASHIN Yakov E.	167	KUDRYASHOV V.N.	133
BATYRSHIN N.N.	162	KUSTOV L.M.	147
BOCHAROVA Victoria V.	155	KUTEPOV B.I.	140
BRONSTEIN L.M.	152, 156	KUZMINA R.I.	66
BUBENNOV S.V.	140	LAPIDUS Albert L.	141
BUDUKVA S.V.	68	LEONOVA K.A.	68
BUKHTIYAROVA Galina A.	51, 75, 149	LOGINOVA Anna N.	141
CHERNAVSKII P.A.	86	LUNIN V.V.	86
DAHNAVI E.M.	44, 133	MATVEEV Dmitry A.	155
DAVLETSHIN Arthur R.	135, 159	MATVEEVA Valentina G.	156
DJALALOVA Shakhnoz B.	71	MIKHAILOV Mikhail N.	141
DOLUDA Valentine Yu.	152, 156	MIKKOLA J.-P.	147
DOSUMOV K.	137	MIRZAEVA E.	171
ELIMANOVA G.G.	162	MOLODOJENYUK Tatyana B.	71
FIBIKAR Sandra	80	MOZHAEV A.V.	70
GARAYEV S.F.	138	MURZIN D.Yu.	147
GARIBOV N.I.	125	NADEEV Alexander N.	169
GASHENKO G.A.	171	NASIROV Fuzuli A.	16
GAVRILOV Yurii A.	161	NASIROVA F.M.	163
GOLOSMAN E.Z.	132	NASULLAEV Kh.A.	171
GOLUBEVA Elena N.	161	NIKOSHVILI L.	152, 156
GOTSKO Maxim D.	155	NIKULSHIN P.A.	70
GRIGOR'EVA N.G.	140	NOSKOV A.S.	51, 68, 75, 149
GRYGORYEV Dmitriy A.	141	NUZHDIN Alexei L.	51
GUSEINOV Sh.L.	90	OLIFERENKO Alexander A.	15
GUSEYNOVA E.A.	106	PANKINA G.V.	86
HASSAN-ZADEH G.Z.	92, 143	PARMON Valentin N.	9

PASHIGREVA A.V.	68, 75	АЛИЕВ Г.С.	172
PEREIMA V.U.	68	АЛИЕВ Н.А.	206
PETROVSKII Stanislav K.	155	АЛИЕВ Р.Р.	203
PIMERZIN A.A.	70, 129	АЛИЕВ Э.М.	192
PIMERZIN A.I.A.	70	АЛИЕВА А.З.	93
PLESHAKOVA N.A.	129	АЛИЕВА А.М.	60
PLETNEVA Inna V.	161	АЛИЕВА Р.В.	84, 178
PRIBYLOVA E.A.	129	АЛИЕВА С.Г.	267
PROSVIRIN Igor P.	51, 149	АЛИЕВА Т.Ч.	258
PRUTENSKAYA Ekaterina A.	152, 156	АМАНУЛЛАЕВА Г.И.	84
RAJADURAI Marina S.	156	АМИРОВ Н.Н.	203
RAZYAPOV I.G.	133	АНДРЮЩЕНКО Н.К.	222
REUTOVA Olga A.	154	АНТОНОВ А.Ю.	174
RUDAKOVA Aida V.	165	АРТЕМОВА И.И.	99
RUSTAMOV Musa I.	34	АСАДОВ З.Г.	176, 182
RUSTAMOV R.A.	127	АСКЕРОВА А.И.	64
RZAEV A.H.	127	АСКЕРОВА Х.Г.	178
SADIGOV O.A.	41	АСКЕРОВА Э.Н.	222
SARAEV Vitaly V.	155	АУЕЗОВ А.Б.	180
SEDDON Kenneth R.	15	АХВЕРДИЕВ Р.Б.	206
SHERSHNEVA Olga B.	154	АХМЕДБЕКОВА С.Ф.	87, 178
SHIFRINA Zinaida B.	156	АХМЕДОВ А.Ф.	253
SHILINA Marina I.	110	АХМЕДОВ Ф.И.	95
SHIRIYAZDANOV Rishat R.	135, 157, 158, 159	АХМЕДОВА Г.А.	176, 182
SILKINA Ekaterina N.	161	БАЙРАМОВ А.А.	62
SMOLIN R.A.	162	БАРЛЫКБЕКОВ Е.Д.	201
STARIKOV R.V.	163	БЕКМУХАМЕДОВ Г.Э.	199
STOROZHENKO P.A.	90	БЕЛИНСКАЯ Наталия С.	263
SULMAN E.M.	152, 156	БЕЛЫЙ А.С.	49, 73
SULMAN M.G.	152, 156	БЕХНИЯ Ф.С.	253
SULTANOVA G.J.	138	БИЖАНОВ Ж.А.	180
TAGIYEV D.B.	163	БИКМУРЗИН А.Ш.	119, 204
TESHABAЕV Z.A.	71, 171	БОГДАН Виктор И.	212
TOKAREV A.	147	БОГОД Леонид Э.	111
TOMINA N.N.	70, 129	БОЕВА О.А.	174
TSYGANENKO Alexey A.	117, 165	БОРОНИН А.И.	53, 267
TUYA Murneren	167	БРАВАЯ Н.М.	186
UDALOVA Olga V.	110	БУДАГОВА Р.Н.	227
ULZII Baatar	167	БУЛЫЧЕВ Б.М.	186
UMBETKALIEV A.K.	137	БУЯНОВ Р.А.	102
VALETSKIY Petr M.	152	ВЕЛИЕВА С.М.	216
VORONINA Ksenia V.	165	ВИЛЬДАНОВ Азат Ф.	28
VOSMERIKOV Alexander V.	151, 167	ВОЛКОВА Л.Д.	201
YAKOVLEVA Irina S.	169	ВОСМЕРИКОВ А.В.	184, 255
YUNUSOV M.P.	71, 171	ГАВРИЛОВ Юрий В.	111
ZAIKOVSKII Vladimir I.	51, 149	ГАГИЕВА С.Ч.	186
ZHEKSENBAEVA Z.T.	137	ГАНТМАН М.Г.	247
АБАД-ЗАДЕ Х.И.	82, 239	ГАРАЕВА С.А.	60
АБАСОВ С.И.	232	ГАСАНОВА Г.Н.	39
АБАСОВА У.А.	172	ГАСЫМОВА З.А.	239
АББАСОВ Я.А.	82, 206	ГАШИМОВ Ф.А.	187
АББАСОВА Н.М.	97	ГЕЙДАРЛЫ Н.И.	258
АГАЕВ А.А.	62	ГОГОТОВ А.Ф.	89
АГАЕВ А.Н.	216	ГОЙДИН В.В.	102
АГАЕВ Б.К.	243	ГОЛУБИНА Елена В.	104, 237
АГАЕВА К.С.	97	ГРАФУТИН В.И.	189
АЗИЗОВ А.Г.	84, 178	ГУБАРЕНИ Е.В.	108
АЛИЕВ А.М.	18, 172	ГУЛИЕВА Х.Н.	187
АЛИЕВ Б.М.	178	ГУСЕЙНОВ И.А.	192
		ГУСЕЙНОВА А.Д.	194

ГУСЕЙНОВА И.С.	194	КРАВЦОВ Анатолий В.	263
ГУСЕЙНОВА Р.И.	239	КРАСНОВ А.В.	251
ГУСЕЙНОВА С.Ш.	267	КРИВЦОВ А.О.	199
ГУСЕЙНОВА Э.М.	214	КУЗЬМИНА Р.И.	255
ДАНИЛЕВИЧ Владимир В.	100	КУЛИЕВ А.Д.	95
ДВОЯШКИН Н.К.	196	КУРМАЕВ Д.А.	186
ДЖАББАРОВА Н.Э.	198	КУСТОВ Александр Л.	212
ДЖАНИБЕКОВ Н.Ф.	39	КУСТОВ Леонид М.	212, 237
ДЖАФАРОВА Р.А.	87	КУЧИН А. В.	89
ДЖАФАРОВА С.А.	64	КУШНАРЕВ Д.Ф.	235
ДЖЕМИЛIEВ Усеин М.	14	КЯЗЫМОВА А.Н.	239
ДОСУМОВ Кусман	26	ЛАМБЕРОВ А.А.	119, 199, 204
ЕГОРОВА С.Р.	199	ЛАСКИН А.И.	119, 204
ЕФРЕМОВ В.Н.	257	ЛЕВИН О.В.	45
ЕЧЕВСКИЙ Г.В.	56, 251	ЛИТВИШКОВ Ю.Н.	30, 64, 214, 258
ЖУМАДУЛЛАЕВ Д.А.	201	ЛИХОЛОБОВ Владимир А.	31
ЗАЙКОВСКИЙ В.И.	251	ЛОГИНОВА А.Н.	78
ЗАЙЦЕВА Н.А.	102	ЛОКТЕВА Екатерина С.	104, 237
ЗАКАРИНА Н.А.	201, 210, 218	ЛУНИН Валерий В.	104
ЗАНОЗИНА И.И.	78	ЛЫСЕНКО Сергей В.	33
ЗАРБАЛИЕВА И.А.	176	ЛЮТФАЛИЕВ А.Г.	216
ЗЕЙНАЛОВ Э.Б.	93, 243	МАГЕРРАМОВ А.М.	216
ЗОЛОТОВСКИЙ Б.П.	99	МАГЕРРАМОВ М.Н.	216
ИБРАГИМОВ Р.Г.	203	МАГЕРРАМОВА З.М.	258
ИБРАГИМОВ Х.Д.	95	МАГЕРРАМОВА Ш.Н.	243
ИБРАГИМОВА З.М.	95	МАЗГАРОВ Ахмет М.	28
ИВАНОВА Е.Б.	234	МАКАРОВ Алексей С.	111
ИЛОЛОВ А.М.	43, 249	МАКАРФИ Ю.И.	249
ИЛЬЯСОВ И.Р.	119, 204	МАЛИМБАЕВА М.М.	218
ИЛЮХИНА О.В.	189	МАМЕДАЛИЕВ Г.А.	220, 225
ИСКЕНДЕРОВА Н.М.	192	МАМЕДОВ А.П.	87
ИСКЕНДЕРОВА С.А.	243	МАМЕДОВ Э.М.	172
ИСМАГИЛОВ З.Р.	53, 267	МАМЕДОВА Т.А.	222
ИСМАИЛОВ И.Т.	58	МАМЕДОВА Ш.Г.	241
ИСМАИЛОВ Э.Г.	53, 206, 267	МАНАФОВ М.Р.	265
ИСМАИЛОВА Т.А.	227	МАРДАНОВА Н.М.	214
ИСУПОВА Любовь А.	100	МАРКОВА Е.И.	39
ИЩЕНКО А.В.	267	МАТЬШАК В.А.	58
КАВАЛЕРСКАЯ Наталья Е.	104	МЕДЖИДОВА С.М.	172
КАДИРБЕКОВ К.А.	208	МЕЛИКОВА А.Я.	187
КАЗАНСКИЙ Владимир Б.	212	МЕЛИКОВА И.Г.	60
КАЗИМОВ Н.Ф.	97	МИРЗАИ Д.И.	187
КАКИЧЕВ А.П.	77	МИРЗОЕВА Л.М.	194
КАЛАНТАРОВА С.Х.	192	МИТРОНОВ А.П.	77
КАЛИНЧЕНКО Ф.В.	77	МИХАЛЕНКО И.И.	229
КАПУСТИН Владимир М.	10	МОЛЧАНОВ В.В.	100, 102
КАРАХАНОВ Эдуард А.	33	МУРАДОВА П.А.	64
КАСИМОВ Р.М.	172	МУСАЕВ М.И.	97
КАШКИН Виталий Н.	100	МУСТАФАЕВА Р.М.	225
КЕРИМОВ Т.М.	97	МУХТАРОВА Г.С.	82, 245
КЕРИМОВА У.Н.	206	МЯСИЩЕВА Г.Г.	189
КИРЬЯНОВ Д.И.	73	НАБИЕВ Ф.А.	232
КОЖАРОВА Л.И.	227	НАГДАЛИЕВА Ю.Р.	64
КОЖЕВИН Владимир М.	237	НАГИЕВ Тофиг М.	24
КОКЛИН Алексей Е.	212	НАДЖАФОВА М.А.	87
КОЛОСОВ Н.А.	186	НАДЫРОВ П.А.	187
КОЛЬЧИКОВА И.В.	95	НАЗАРОВ М.В.	204
КОНДАУРОВ С.Ю.	99	НАЗМИЕВА И.Ф.	119
КОНУСПАЕВ С.Р.	208	НАСИРИ Ф.М.	227
КОНУСПАЕВА З.С.	208	НАСИРОВ Ф.А.	39
КОРНАУХОВА Н.А.	210		

НЕМЫКИНА Елена И.	100	ТРИПОЛЬСКИЙ А.И.	113
НИКОЛАЕВ Сергей А.	237	ТУСКАЕВ В.А.	186
НОВРУЗОВА Ф.Н.	39	ТЫЩЕНКО В.А.	78
НУРАКИШЕВ А.	180	ТЮЛЕГЕНОВ М.	180
НУРБАЕВА Р.К.	208	УРЖУНЦЕВ Г.А.	251
НУРИЕВ Л.Г.	93	ФАЛЬКЕВИЧ Г.С.	257
ПАРАХИН Олег А.	100	ФАТУЛЛАЕВ А.А.	253
ПАХОМОВ Николай А.	100	ФАТУЛЛАЕВ С.А.	253
ПАШКЕ О.В.	53, 267	ФЕТИСОВА Вероника А.	263
ПЕРИСТЫЙ Антон А.	104	ФРАНЦУЗОВА Н.А.	249
ПИЧУГИНА Дарья А.	104	ФРОЛОВ М.П.	255
ПЛЕШАКОВА Н.А.	78	ФУНТИКОВ Ю.В.	189
ПОВАРОВА Е.И.	229	ХАЛИЛОВ И.Ф.	119
ПОЛЧАЕВ Р.А.	220	ХАРЛАМПИДИ Х.Э.	231
ПОСОХОВА О.М.	234	ХАТИБИ М.Л.	265
ПРОКОПЬЕВ Е.П.	189	ЦЕЛЮТИНА М.И.	234, 235
ПУЧКОВА Т.Л.	231	ЧЕРНОВ Михаил П.	100
ПЫЛИНИНА А.И.	229	ЧЕСНОКОВ В.В.	102
РАГИМОВ Р.А.	176	ЧИРКУНОВ Э.В.	231
РАСУЛОВ Ч.К.	232	ЧУКИЧЕВА И.Ю.	89
РАФИЕВА С.Р.	39	ШАБАЛИНА Т.Н.	78
РЕВИНА А.А.	174	ШАЙМАРДАН М.	208
РЕЗНИЧЕНКО И.Д.	203, 234, 235	ШАКУНОВА Н.В.	214
РОГОВ Владимир А.	53	ШАРКИНА В.И.	257
РОДИН Л.М.	77	ШАХТАХТИНСКАЯ П.Т.	62
РОСТОВЩИКОВА Татьяна Н.	237	ШАХТАХТИНСКИЙ Т.Н.	60
РОХИН А.В.	235	ШЕЙНИН В.Е.	258
РУСТАМОВ М.И.	95, 222, 239	ШЕРМАТОВ Б.Э.	260
РУСТАМОВ С.Т.	232	ШЕШКО Т.Ф.	261
РУСТАМОВ Я.И.	241	ШИХЛИНСКАЯ Т.А.	227
РЯБОВА Наталья В.	184	ШНИДОРОВА Ирэна О.	263
САДИЕВА Н.Ф.	243	ЩАНКИНА В.Г.	257
САДЫХОВ К.И.	216	ЭФЕНДИ А.Д.	265
САДЫХОВА У.Э.	206	ЭФЕНДИ А.Дж.	60
САДЫХОВА Э.И.	245	ЭФЕНДИЕВ М.Р.	214
САЛАЕВА З.Ч.	225	ЭФЕНДИЕВА Н.Х.	239, 245
САЛАМОВА Н.В.	176	ЭЮБОВА Х.Т.	82
САЛАХОВ М.С.	37	ЮНУСОВ С.Г.	194
САЛМАНОВА Ч.К.	87	ЮРКИН Н.А.	255
САРДАРЛЫ А.М.	192	ЮХИН Юрий М.	115
САФАРАЛИЕВА Ф.Д.	220	ЯВСИН Денис А.	237
СЕЙДОВ Н.М.	95	ЯШНИК С.А.	53, 267
СЕРГЕЕВ М.О.	174		
СЕРЕГИНА Л.К.	257		
СЕРОВ Ю.М.	261		
СЕНИЦИН Сергей А.	111		
СКОРНИКОВА С.А.	234, 235		
СМИРНОВА О.В.	186		
СМОЛИКОВ М.Д.	73		
СОЛОВЬЕВ М.В.	186		
СОЛОВЬЕВ С.А.	108		
СТАДНИЧЕНКО А.И.	53, 267		
ТАГИЕВА Ш.Ф.	87		
ТАЛЬШИНСКИЙ Р.М.	43, 249		
ТАРАСОВ Андрей Л.	237		
ТАРХАНОВА И.Г.	247		
ТОКТАСЫНОВ С.К.	180		
ТОЛОЧКО Борис П.	115		
ТРЕТЬЯКОВ В.Ф.	43, 58, 249		
ТРЕТЬЯКОВ К.В.	43, 249		

List of participants (Список участников)

AL-KHOWAITER Soliman H.

King Abdulaziz City for Science Technology
P.O.Box 6086
11442 Riyadh
Саудовская Аравия
e-mail: solimank@kacst.edu.sa

FIBIKAR Sandra

marcotech oHG, c/o Center
for Nanotechnology
Heisenbergstr. 11
48149 Muenster
Германия
e-mail: s.fibikar@googlemail.com

HEINRICH Lothar

marcotech oHG, c/o Center
for Nanotechnology
Heisenbergstr. 11
48149 Muenster
Германия
+49 251 836 3410
+49 251 836 3412
e-mail: Lothar.Heinrich@marcotech.de

IDRISS Hicham

University of Aberdeen
Aberdeen
Великобритания
e-mail: h.idriss@abdn.ac.uk

KEIM Willi

Institute for Technical and
Macromolecular Chemistry
Worringerweg 1
D-52074 Аахен
Германия
e-mail: wrkeim@t-online.de

KNATIBI Seyed Mohsen Seyed Lotfali

College of Engineering,
University of Tehran,
Enghelab Square, P.O.Box: 11155-4563,
Tehran, Iran
e-mail: chem@science.az

OLIFERENKO Alexander

School of Chemistry and Chemical Engineering
Belfast
Великобритания
e-mail: a.oliferenko@qub.ac.uk

АБАД-ЗАДЕ Хагигат Идрис кызы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

АБАСОВ Сафа Ислам оглы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: safa.abasov@rambler.ru

АББАСОВ Махаддин Фархад оглы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

АББАСОВ Ядигар Асад оглы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

АББАСОВА Насрин Мансур кызы

НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

АББАСОВА Ульвия

Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

АБДУЛЛАЕВ Ягуб Хидаят оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

АБДУЛЛАЕВА Гюльнара Наиль кызы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

АБДУЛЛАЕВА Мая Яшар кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

АГАЕВ Акпер Али оглы
Сумгайтский Государственный Университет
Сумгайыт, квартал, 43
AZ 5008, Сумгайыт, Азербайджан
тел.: 99418 – 6448901, 99418 – 6420270,
99418 – 4978062
факс: 99418 – 6420270
e-mail: sdu@sdu.az

АГАЕВ Амирчобан Насир оглы
Бакинский Государственный Университет
Баку, ул. З. Халилова, 23
AZ 1148, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4303245, 99412 – 4390517
факс: 99412 – 5983376
e-mail: bsu@bsu.az

АГАЕВ Багадур Керим оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

АГАЕВА Сурая Бешир кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: a.s1951@gambler.ru

АДЖАМОВ Кековуз Юсиф оглы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

АЗИЗОВ Акиф Гамид оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: ipcr@baku-az.net

АЛИЕВ Агадаш Махмуд оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4399382
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

АЛИЕВ Бекир Мехбалы оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

АЛИЕВ Гошкар Сейфулла оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

АЛИЕВ Намиг Аббасали оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: aykaza@inbox.ru

АЛИЕВ Эльхан Мусеиб оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

АЛИЕВА Аделя Мансур кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

АЛИЕВА Айгюн Забит кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: aykaza@inbox.ru

АЛИЕВА Арзу Акиф кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: aliyeva.amea@rambler.ru

АЛИЕВА Нушаба Муса кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcp@dcacs.science.az

АЛИЕВА Рейхан Вели кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: alreyhan@yahoo.com

АЛИЕВА Тамилла Чингиз кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

АЛИМАРДАНОВ Хафиз Муталлим оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: aliyeva.amea@rambler.ru

АМАНУЛЛАЕВА Гюнель Исаг кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: alreyhan@yahoo.com

АМИРАСЛАНОВА Манзар Назамеддин кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcp@dcacs.science.az

АНДРЮЩЕНКО Наталья Константиновна
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

АНТОНОВ Алексей Юрьевич
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева
Миусская площадь, дом 9
125047 Москва
Россия
тел.: 8-499-9788839
e-mail: zest-alant@mail.ru

АРТЕМОВА Ирина Игоревна
ООО «Научно-исследовательский институт
природных газов и газовых технологий -
Газпром ВНИИГАЗ»
Московская область, Ленинский район,
п. Развилка
142717
Ивантеевка, Московской области
Россия
тел.: (495) 355-92-06
факс: (495) 399-32-63
e-mail: i_artemova@vniigaz.gazprom.ru

АСАДОВ Зияфеддин Гамид оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

АСКЕРОВА Афшана Исмаил кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

АСКЕРОВА Хаяла Гейдар кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: xayala_550@rambler.ru

АСКЕРОВА Эльмира Новруз кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

АУЕЗОВ Алий Байдильдаевич
ТОО «ПолихимТех-Алматы»
Алматы
Казахстан
e-mail: auyezov_ali@mail.ru

АХВЕРДИЕВ Ровшан Баба оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

АХМЕДБЕКОВА Саида Фуад кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

АХМЕДОВ Аршад Фархад оглы
НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова, 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

АХМЕДОВ Вагиф Меджид оглы
Бакинский Государственный Университет
Баку, ул. З. Халилова, 23
AZ 1148, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4303245, 99412 – 4390517
факс: 99412 – 5983376
e-mail: akhmed26@yahoo.com

АХМЕДОВ Фазиль Ислам оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcaes.science.az

АХМЕДОВА Гюльнара Аллахверди кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: a gulnara@hotmail.com

БАЙРАМОВ Айсеф Аслан оглы
Сумгайтский Государственный Университет
Сумгайт, квартал, 43
AZ 5008, Сумгайт, Азербайджан
тел.: 99418 – 6448901, 99418 – 6420270,
99418 – 4978062
факс: 99418 – 6420270
e-mail: sdu@sdu.az

БАЧУРИХИН Александр Леонидович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский просп., 47
119991 Москва
Россия
e-mail: Shao-kahn@yandex.ru

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

БЕХНИЯ Фирангиз Салех кызы
НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова, 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

БРУСНИКИНА Юлия Александровна
журнал «Мир нефтепродуктов»
Москва
Россия
e-mail: neftemir@rambler.ru

БУДАГОВА Рагиля Назим кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

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

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

ВАЛИЕВА С.М.
Бакинский Государственный Университет
Баку, ул. З. Халилова, 23
AZ 1148, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4303245, 99412 – 4390517
факс: 99412 – 5983376
e-mail: bsu@bsu.az

ВОРОНИНА Ксения Владимировна
НИИ физики им. В.А. Фока, Санкт-
Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург
Россия
e-mail: kseniavvv@mail.ru

ГАРАЕВ Сиявуш Фархад оглы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг,20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: asoa.rector@yahoo.com

ГАРАЕВА Севиндж Али кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ГАРИБОВ Немат Исмаил оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ГАСАНЗАДЕ Галина Заидовна
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг,20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

ГАСАНОВА Гюлар Нариман кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ГАСЫМОВА Заира Алимаратовна
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ГАШИМОВ Фаттах Абулла оглы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг,20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

ГЕЙДАРЛЫ Нурлана Исфандияр кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф.Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ГУЛИЕВА Хураман Намик кызы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг,20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

ГУСЕЙНОВ Идрис Аслан оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ГУСЕЙНОВА Азада Джебраил кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ГУСЕЙНОВА Ильхама Садран кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ГУСЕЙНОВА Рухсара Исмаил кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ГУСЕЙНОВА Элеонора Мамедага кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ГУСЕЙНОВА Эльвира Анваровна
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

ГУСУЙНОВ Ширин Латиф оглы
Государственный научный центр РФ
Федеральное государственное
унитарное предприятие
«Государственный ордена Трудового
Красного Знамени научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений»
Москва
Россия
e-mail: rejhan@bk.ru

ДАХНАВИ Эльдар Муса оглы
Казанский государственный
технологический университет
ул. К. Маркса, 68,
420015 Казань
Россия
тел.: +7 (843) 231-42-16
факс: +7 (843) 238-56-94
e-mail: dahnavi@rambler.ru

ДЖАББАРОВА Нателла Эюбовна
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

ДЖАНИБЕКОВ Назиль Фазиль оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ДЖАФАРОВА Наида Али кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ДЖАФАРОВА Рена Алекпер кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ДЖАФАРОВА Сусанна Абдул-азиз кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ДЖЕМИЛЕВ Усеин Меметович
Институт нефтехимии и катализа РАН
Уфа
Россия
e-mail: ink@anrb.ru

ДОСУМОВ Кусман Досумович
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
ул. Кунаева, 142
050000 Алматы
Казахстан
тел.: +7(727) 2915722
факс: +7(727) 2915722
e-mail: orgcat@nursat.kz

ЕГОРОВА Светлана

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

ЕЧЕВСКИЙ Геннадий Викторович

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

ЗАЙЦЕВА Надежда Александровна

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

ЗАРБАЛИЕВА Ильхама Агалар кызы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcp@dcacs.science.az

ЗЕЙНАЛОВ Эльдар Багадур оглы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: elzey@yahoo.com

ЗОЛОТОВСКИЙ Борис Петрович

ООО «Научно-исследовательский институт
природных газов и газовых технологий -
Газпром ВНИИГАЗ»
Московская область, Ленинский район,
п. Развилка
142717 Москва
Россия
тел.: (495) 355-92-06
факс: (495) 399-32-63
e-mail: b_zolotovskiy@vniigaz.gazprom.ru

ИБРАГИМОВ Хикмет Джамал оглы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcp@dcacs.science.az

ИБРАГИМОВА Зенфира Магеррам кызы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcp@dcacs.science.az

ИВАНОВА Александра Степановна

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

ИЛЬЯСОВ Ильдар Равилевич

Казанский (приволжский) федеральный
университет
ул. Кремлевская, 18
420008 Казань
Россия
тел.: (843) 292-69-77
факс: (843) 292-44-48
e-mail: ilildar

ИСКЕНДЕРОВА Севиль Алишан кызы

Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcp@dcacs.science.az

ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович

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

ИСМАИЛОВ Эхтибар Хумбет оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: spinel@azeurotel.com;
etibar.ismailov@gmail.com

ИСМАЙЛОВА Тамилла Абдул кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

КАЗИМОВ Насими Фаррух оглы
НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова, 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

КАКИЧЕВ Александр Павлович
ООО Химтехнология
Северодонецк
Украина
e-mail: fvkalin@mail.ru

КАЛАНТАРОВА Сульхия Халид кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

КАЛИНЧЕНКО Федор Владимирович
ООО Химтехнология
Северодонецк
Украина
e-mail: fvkalin@mail.ru

КАПУСТИН Владимир Михайлович
ОАО «ВНИПИнефть»
ул. Ф. Энгельса, 32
105005 Москва
Россия
тел.: (495) 795-31-32
факс: (495) 795-31-31
e-mail: vkapustin@vniplineft.ru

КАРАЕВА Эсмира Мустафа кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipep@dcacs.science.az

КАСАЙКИНА Ольга Тарасовна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
119991 Москва
Россия
e-mail: okasai@yandex.ru

КАСИМОВ Расим Мустафа оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

КЕЛБАЛИЕВА Эльнара Сохбет кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: e_inara@mail.ru

КЕРИМОВ Тофик Маджимаддин оглы
НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова, 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

КЕРИМОВА Ульвия Низами кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: ulviyakerimova@hotmail.com

КЛИМОВ Олег Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
тел.: +7(383) 326-96-71
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: klm@catalysis.ru

КОЖАРОВА Людмила Ивановна
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

КОЛЬЧИКОВА Ирина Валентиновна
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

КОНУСПАЕВ Сапаркали Ретавич
Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова МОН РК
Уалиханова, 106
050010 Алматы
Казахстан
e-mail: srkonuspayev@mail.ru

КОРНАУХОВА Наталья
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
ул. Кунаева, 142
050000 Алматы
Казахстан
тел.: +7(727) 2915722
факс: +7(727) 2915722
e-mail: n_korn77@mail.ru

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

КУЗЬМИНА Раиса Ивановна
Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского
Астраханская, 83
410012 Саратов
Россия
e-mail: kuzminaraisa@mail.ru

КУЛИЕВ Акиф Дарьях оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

КУСТОВ Александр Леонидович
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский проспект, 47
119991 Москва
Россия
e-mail: kyst@list.ru

КУЧИН Александр Васильевич
Институт химии Коми НЦ
Уральского отделения РАН
Сыктывкар
Россия
e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

КЯЗЫМОВА Айгюль Новруз кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ЛЕВИН Олег Владимирович
ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»
Новокуйбышевск
Россия
e-mail: SEKR-NZK@nk.rosneft.ru

ЛИТВИШКОВ Юрий Николаевич
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

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

ЛУНИН Валерий Васильевич
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
Россия
e-mail: Knn@kge.msu.ru

ЛЫСЕНКО Сергей Васильевич
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
Россия
e-mail: ls@oil.chem.msu.ru

ЛЮТФАЛИЕВ А.Г.
Бакинский Государственный Университет
Баку, ул. З. Халилова, 23
AZ 1148, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4303245, 99412 – 4390517
факс: 99412 – 5983376
e-mail: bsu@bsu.az

МАГЕРРАМОВ Абель Мамедали оглы
Бакинский Государственный Университет
Баку, ул. З. Халилова, 23
AZ 1148, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4303245, 99412 – 4390517
факс: 99412 – 5983376
e-mail: bsu@bsu.az

МАГЕРРАМОВ Магеррам Наджаф оглы
Бакинский Государственный Университет
Баку, ул. З. Халилова, 23
AZ 1148, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4303245, 99412 – 4390517
факс: 99412 – 5983376
e-mail: bsu@bsu.az

МАГЕРРАМОВА Земфира Юсиф кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

МАГЕРРАМОВА Шахназ НаDIR кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcp@dcacs.science.az

МАЗГАРОВ Ахмет Мазгарович
ОАО «Всероссийский НИИ
Углеводородного сырья»
ул. Н. Ершова, 35-А
420045 Казань
Россия
тел.: (8432)76-41-33
факс: (8432) 72-40-93
e-mail: VNIPIUS@tbit.ru

МАКАРОВ Алексей Сергеевич
ООО «ИТЦ «Техпроект»
ул. Главмосстроя, дом 22А
119618 Москва
Россия
тел.: +7(495) 363-45-42
e-mail: ooo_tp@mail.ru

МАМЕДАЛИЕВ Гейдар Али оглы
Научно – исследовательский и
производственный центр «Олефин»
Баку, ул. Н. Рафиева 29
AZ 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4905864
факс: 99412 – 4904797
e-mail: HeidarElmir@mail.ru

МАМЕДОВ Али Панах оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: aykara@inbox.ru

МАМЕДОВ Эльдар Муса оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

МАМЕДОВА Тарана Аслан кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

МАМЕДОВА Шамама Гейдар кызы
Институт Полимерных Материалов
Сумгайыт, ул. С. Вургуна,124
AZ 5004, Сумгайыт, Азербайджан
тел.: 99418 – 6420075, 99412 – 4976038
факс: 99418 – 6420400
e-mail: ipoma@science.az

МАНАФОВ Манаф Ризван оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

МАРДАНОВА Неля Меджид кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

МАРКОВА Евгения Ивановна
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

МЕДЖИДОВ Аждар Акперович
Институт Химических Проблем им.
М.Ф.Нагиева
Баку, пр. Г.Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 - 4399382
факс: 99412 - 5108593
e-mail: chem@science.az

МЕДЖИДОВА Солмаз Мамедтаги кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

МЕЛИКОВА Афаг Ярдым кызы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг,20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

МЕЛИКОВА Ирада Гасан кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

МИРЗАИ Джабраил Ибрафил оглы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг,20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

МИРЗОЕВА Людмила Мусаевна
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail:
azmea_nkpi@box.az;anipcr@dcacs.science.az

МИТРОНОВ Александр Петрович
ООО Химтехнология
Северодонецк
Украина
e-mail: mitronov@himp.lg.ua

МУРАДОВА Пери Агагусейн кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

МУСАЕВ Мафтун Исмаил оглы
НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова, 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

МУСТАФАЕВА Роза Мухтар кызы
Научно – исследовательский и
производственный центр «Олефин»
Баку, ул. Н. Рафиева 29
AZ 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4905864
факс: 99412 – 4904797
e-mail: HeidarElmir@mail.ru

МУХТАРОВА Гюльбеніз Сиявуш кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: gulermuxtarova@yahoo/com

НАБИЕВ Фархад Ашраф оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

НАГДАЛИЕВА Юлия Рагимовна
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

НАГИЕВ Тофиг Муртуза оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: tnagiev@azeurotel.com

НАДЖАФОВА Манса Ашум кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

НАДИРОВ Парвиз Абдулалли оглы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

НАСИРИ Фахрия Машаллах кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

НАСИРОВ Физули Акбер оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: fnasirov@petkim.com.tr

НАСИРОВА Фариди Мирза Ага кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

НОВРУЗОВА Фарида Мугбиловна
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anircp@dcacs.science.az

НУРИЕВ Ляtif Гейдарали оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anircp@dcacs.science.az

ПАНКИНА Галина Викторовна
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
Россия
e-mail: pankina@kge.msu.ru

ПАРЕНАГО Ольга
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский просп., 31
117907 Москва
Россия
e-mail: oparenago@scf-tp.ru

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

ПАХОМОВ Николай Александрович
Объединенный институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
тел.: +7(383) 330-82-69
факс: +7(383) 330-80-56
e-mail: pakhomov@catalysis.ru

ПЕРИСТЫЙ Антон Андреевич
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Москва
Россия
e-mail: anton5111989@yandex.ru

ПИМЕРЗИН Андрей Алексеевич
ГОУ ВПО «Самарский государственный
технический университет»
Самара
Россия
e-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

ПОЛЧАЕВ Рамис Абдулрабович
Научно – исследовательский и
производственный центр «Олефин»
Баку, ул. Н. Рафиева 29
AZ 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4905864
факс: 99412 – 4904797
e-mail: HeidarElmir@mail.ru

ПЫЛИНИНА Анна Ивановна
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая д. 6
117198 Москва
Россия
e-mail: pylinina@list.ru

РАГИМОВ Рязан Абдуллатиф оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: revan_chem@mail.ru

РАСУЛОВ Чингиз Князь оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: rchk49@rambler.ru

РАФИЕВА Севда Рафи кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

РЕЗНИЧЕНКО Ирина Дмитриевна
ОАО «Ангарский завод катализаторов и
органического синтеза»
Ангарск, Иркутская область
665830 Ангарск
Россия
тел.: (3955) 577273
e-mail: ReznichenkoID@anhk.rosneft.ru

РЗАЕВ Акрам Халил оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

РОДИН Леонид Михайлович
ООО Химтехнология
Северодонецк
Украина
e-mail: fvkalin@mail.ru

РОСТОВЩИКОВА Татьяна Николаевна
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
Россия
e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

РУСТАМОВ Муса Исмаил оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

РУСТАМОВ Сахават Тебриз оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

РУСТАМОВ Явуз Исмаил оглы
Институт Полимерных Материалов
Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124
AZ 5004, Сумгайыт, Азербайджан
тел.: 99418 – 6420075, 99412 – 4976038
факс: 99418 – 6420400
e-mail: ipoma@science.az

РУСТАОВ Руфат Ашраф оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: rufat13@mail.ru

САДИЕВА Назиля Фейруз кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

САДЫГОВ Омар Абдурагим оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anirpcr@dcacs.science.az

САДЫХОВ Камил Исмаил оглы
Институт Химии Присадок
им. академика А.М. Кулиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, шоссе Боюкшор, квартал 2062
AZ 1029, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5149612, 99412 – 5149651
факс: 99412 – 5149653

САДЫХОВА Ульвия Эльдар кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

САДЫХОВА Элмира Ибрагим кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-49023520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

САЛАЕВА Захра Черкез кызы
Научно – исследовательский и
производственный центр «Олефин»
Баку, ул. Н. Рафиева 29
AZ 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4905864
факс: 99412 – 4904797
e-mail: HeidarElmir@mail.ru

САЛАМОВА Наргиз Валех кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

САЛАХОВ Мустафа Саттар оглы
Институт Полимерных Материалов
Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124
AZ 5004, Сумгайыт, Азербайджан
тел.: 99418 – 6420075, 99412 – 4976038
факс: 99418 – 6420400
e-mail: salahoy_jmustafa@mail.ru

САЛМАНОВА Чимназ Гафар кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

САРДАРЛЫ Афат Мадат кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

САФАРАЛИЕВА Фархунда Дадаш кызы
Научно – исследовательский и
производственный центр «Олефин»
Баку, ул. Н. Рафиева 29
AZ 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4905864
факс: 99412 – 4904797
e-mail: HeidarElmir@mail.ru

СЕЙДОВ Надир Мирибрагим оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

СЕНИЦИН Сергей Александрович
ООО «ИТЦ "Техпроект»
ул. Главмосстроя, дом 22А
119618 Москва
Россия
тел.: +7(495) 363-45-42
e-mail: sergeysinit@rambler.ru

СКОРНИКОВА Светлана Афанасьевна
Иркутский государственный технический
университет
ул. Лермонтова, 83
664074 Иркутск
Россия
тел.: 8-(3952)-40-57-43
e-mail: zeolite@mail.ru

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

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

СТАРИКОВ Роман Викторович
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

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

СТОРОЖЕНКО Павел Аркадьевич
Государственный научный центр РФ
Федеральное государственное унитарное
предприятие «Государственный ордена
Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений»
Москва
Россия
e-mail: chteos@yandex.ru

СУЛТАНОВА Гюльнара Джамил кызы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: asoa.rector@yahoo.com

ТАГИЕВ Дилгам Бабир оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ТАГИЕВА Шахла Фирудин кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Аз 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anipcr@dcacs.science.az

ТАЛЫШИНСКИЙ Рашид Мусаевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
Россия
e-mail: talyshinsky@list.ru

ТАРХАНОВА Ирина Геннадиевна
Москва
Россия
e-mail: itar_msu@mail.ru

ТОЛОЧКО Борис Петрович
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН
ул. Кутателадзе, д. 18
630128 Новосибирск
Россия
тел.: +7(383) 332-86-83
факс: +7(383) 332-28-47
e-mail: tolochko@inp.nsk.su

ТРИПОЛЬСКИЙ Андрей Иккиевич
Институт физической химии Писаржевского
Киев
Украина
e-mail: atripolski@gmail.com

ФАТУЛЛАЕВ Акиф Алахверди оглы
НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова, 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

ФАТУЛЛАЕВ Самир Акиф оглы
НИИ Аэрокосмической информации НАКА
Баку, ул. Р. Мамедова, 25
AZ 1123, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 5710391

ХАБИБОВА Алмаз Гудрет кызы
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: asoa.rector@yahoo.com

ХАРЛАМПИДИ Харламбий Эвклидович
Казанский государственный технологический университет
ул. К. Маркса, 68
420015 Казань
Россия
тел.: +7 (843) 231-42-16
факс: +7 (843) 238-56-94
e-mail: kharlampidi@kstu.ru

ХЕНДРОМАРТОНО
Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия
Баку, пр. Азадлыг, 20
AZ1010, Баку, Азербайджан
тел.: 99412 – 4934557
факс: 99412 – 5982941
e-mail: ihm@adna.baku.az

ХРАМЕЕВА Нинель Павловна
Российская экономическая академия
им. Г.В. Плеханова
Москва
Россия
e-mail: okasai@yandex.ru

ЦЫГАНЕНКО Алексей Алексеевич
Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург
Россия
e-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru

ШАКУНОВА Нинель Владиславовна
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ШАХТАХТИНСКАЯ Пери Турабхан кызы
Сумгайтский Государственный Университет
Сумгайт, квартал, 43
AZ 5008, Сумгайт, Азербайджан
тел.: 99418 – 6448901, 99418 – 6420270,
99418 – 4978062
факс: 99418 – 6420270
e-mail: sdu@sdu.az

ШАХТАХТИНСКИЙ Тогрул Неймат оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ШЕЙНИН Виктор Ефимович
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ШЕШКО Татьяна Федоровна
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая д. 6
117198 Москва
Россия
e-mail: sheshko@bk.ru

ШИЛИНА Марина Ильинична
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
химический факультет
Москва
Россия
e-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

ШИХЛИНСКАЯ Тарана Амир кызы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ЩЕДРИНА Лидия Альбертовна
журнал «Мир нефтепродуктов»
Москва
Россия
e-mail: afan33@rambler.ru

ЭФЕНДИ Ариф Джаваншир оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

ЭФЕНДИЕВ Меджид Рамиз оглы
Институт Химических Проблем
им. М.Ф. Нагиева
Баку, пр. Г. Джавида, 29
AZ 1143, Баку, Азербайджан
Национальной Академии Наук Азербайджана
тел.: 99412 – 4393871
факс: 99412 – 5108593
e-mail: chem@science.az

ЭФЕНДИЕВА Назилия Хейрадин кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anircp@dcacs.science.az

ЭЮБОВА Хадиджа Тахир кызы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anircp@dcacs.science.az

ЮНУСОВ Мирахмат Пулатович
Узбекский химико-фармацевтический НИИ
Ташкент
Узбекистан
e-mail: myunusov_uz@rambler.ru

ЮНУСОВ Сахиб Гаджи оглы
Институт нефтехимических процессов
им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
Баку, пр. Ходжалы, 30
Az 1025, Баку, Азербайджан
тел.: 99412-4902476
факс: 99412-4903520
e-mail: azmea_nkpi@box.az;
anircp@dcacs.science.az

ЮХИН Юрий Михайлович
Институт химии твёрдого тела и
механохимии СО РАН
Новосибирск
Россия
e-mail: yukhin@solid.nsc.ru

ЯКИМЕНКО Оксана
Donau Lab Moscow
ул. Складочная д. 1, стр. 15
127018 Москва
Россия
тел.: +7-495 6041023
e-mail: oksa@donaulab.com

ЯШНИК Светлана Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Россия
+7(383) 330-82-69
+7(383) 330-80-56
yashnik@catalysis.ru

Content (Содержание)

Keynote Invited Lectures	
Ключевые приглашенные лекции	5
KL-1 Lothar A. HEINRICH	
Perspectives of Nanodimension Catalysts in the Oil Processing Industry	7
KL-2 Valentin N. PARMON	
Modern Problems of Catalysis: A Glance from Russia.....	9
KL-3 Владимир М. КАПУСТИН	
Российские технологии катализаторных процессов нефтепереработки	10
KL-4 Willi KEIM	
Raw Material Change in the Petrochemical Industry? Impact of Biomass	12
KL-5 Усеин М. ДЖЕМИЛЕВ	
Мировая нефтехимия, новые технологии	14
KL-6 Alexander A. OLIFERENKO, Kenneth R. SEDDON	
Ionic Liquids in Industry: Versatile Reaction Media and Catalysts	15
KL-7 Akif H. AZIZOV, Nazil F. JANIBAYOV, Fuzuli A. NASIROV	
Bifunctional Catalyst-Stabilizers for Stereoregular Polymerization of Butadiene: from Laboratory to Industry	16
KL-8 Агададаш М. АЛИЕВ	
Окислительное превращение алифатических спиртов на модифицированных цеолитах	18
KL-9 Vagif M. AKHMEDOV, Soliman H. AL – KHOWAITER	
Synthesis and Study of Nano- Metal Catalysts by Metal Vapor Method in Hydroconversion of n-Alkanes	20
KL-10 Nisham IDRIS	
Hydrogen Production from Ethanol by Photocatalysis over Au/TiO ₂ . Effect of Particle Size and Polymorphism	22
KL-11 Тофиг М. НАГИЕВ	
Биомиметический катализ в реакции окисления пероксидом водорода.....	24
KL-12 Кусман ДОСУМОВ	
Каталитическое окисление C ₁ -C ₄ алканов в промышленно важные продукты.....	26
KL-13 Ахмет М. МАЗГАРОВ, Азат Ф. ВИЛЬДАНОВ	
Каталитические процессы окислительной очистки углеводородного сырья от сернистых соединений	28
KL-14 Юрий Н. ЛИТВИШКОВ	
СВЧ-технологии в гетерогенном катализе	30
KL-15 Владимир А. ЛИХОЛОБОВ	
Платиновые катализаторы превращений углеводов.....	31
KL-16 Сергей В. ЛЫСЕНКО, Эдуард А. КАРАХАНОВ	
Каталитический крекинг металлосодержащего сырья	33
KL-17 Etibar H. ISMAILOV, Musa I. RUSTAMOV	
In Situ EMR/GC-MS Study of Light Alkanes Hydrogenolysis over Ni-Containing Bimetallic Catalysts	34

Oral Presentations

Устные доклады	35
<i>Section I. Catalysts for the processes of petrochemistry and oil refining; Physical and chemical aspects of catalytic processes and catalysts in petrochemistry and oil refining</i>	
<i>Секция I. Катализаторы процессов нефтехимии и нефтепереработки; Физико-химические исследования каталитических процессов и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки</i>	
ОР ₂₀ -I-1 М.С. САЛАХОВ Перлит и обсидиан как эффективные катализаторы для окислорирования углеводородов в реакторе кипящего слоя.....	37
ОР ₂₀ -I-2 Н.Ф. ДЖАНИБЕКОВ, Ф.А. НАСИРОВ, С.Р. РАФИЕВА, Г.Н. ГАСАНОВА, Ф.Н. НОВРУЗОВА, Е.И. МАРКОВА «Гетерогенизированные» дитиосистемы на базе силикагеля – катализаторы полимеризации бутадиена.....	39
ОР ₂₀ -I-3 Kh.M. ALIMARDANOV, A.A. ALIYEVA, M.F. ABBASSOV, O.A. SADIGOV, N.A. JAFAROVA Dehydrogenation of 4-Vinyl Cyclohexene to Ethylbenzene and Styrene on the Carbonized Pentasil Modified by Platinum and Gallium.....	41
ОР ₂₀ -I-4 В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ, А.М. ИЛОЛОВ, Р.М. ТАЛЫШИНСКИЙ, К.В. ТРЕТЬЯКОВ Каталитическая конверсия низших спиртов.....	43
ОР ₂₀ -I-5 Е.М. ДАХНАВИ, Kh.E. KHARLAMPIDI Use of Nagiyev Superoptimality Principle in Phenol and Acetone Co-Production	44
ОР ₂₀ -I-6 О.В. ЛЕВИН Новое поколение Al–Co–Mo-катализаторов Новокуйбышевского завода катализаторов для получения моторных топлив качества EURO -3, EURO -4	45
ОР ₂₀ -I-7 А.С. БЕЛЫЙ Современные Российские технологии и катализаторы для производства высокооктановых компонентов моторных топлив.....	49
ОР ₂₀ -I-8 Alexandra S. IVANOVA, Eugenia V. KORNEEVA, Galina A. BUKHTIYAROVA, Alexei L. NUZHIDIN, Igor P. PROSVIRIN, Vladimir I. ZAIKOVSKII, Alexander S. NOSKOV Development of Ni-W/(Al ₂ O ₃ + zeolite Beta) Catalyst for Vacuum Gas Oil Hydrocracking	51
ОР ₂₀ -I-9 Светлана А. ЯШНИК, Андрей И. СТАДНИЧЕНКО, Ольга В. ПАШКЕ, Владимир А. РОГОВ, Зинфер Р. ИСМАГИЛОВ, Андрей И. БОРОНИН, Этибар Г. ИСМАИЛОВ Каталитические функции отдельных компонентов Pt(Pd)-цеолитного катализатора в глубокой гидроочистке дизельных топлив	53
ОР ₂₀ -I-10 Геннадий В. ЕЧЕВСКИЙ Новая технология переработки попутных нефтяных газов	56
ОР ₁₀ -I-1 В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ, И.Т. ИСМАИЛОВ, В.А. МАТЫШАК Конверсия метанола на оксидных катализаторах	58

OP ₁₀ -I-2	<u>А.Дж. ЭФЕНДИ</u>, И.Г. МЕЛИКОВА, С.А. ГАРАЕВА, А.М. АЛИЕВА, Т.Н. ШАХТАХТИНСКИЙ	
	Каталитические системы на основе сплавов Zr с Mo и V с Fe для окисления низкомолекулярных спиртов	60
OP ₁₀ -I-3	<u>А.А. АГАЕВ</u>, А.А. БАЙРАМОВ, П.Т. ШАХТАХТИНСКАЯ	
	Каталитическое взаимодействие фенола с метилформиатом в присутствии рутений-титанового контакта	62
OP ₁₀ -I-4	<u>Ю.Н. ЛИТВИШКОВ</u>, П.А. МУРАДОВА, С.А. ДЖАФАРОВА, <u>Ю.Р. НАГДАЛИЕВА</u>, А.И. АСКЕРОВА	
	Микроволновой синтез Ni-Co/Al ₂ O ₃ катализаторов деалкилирования алкилароматических углеводородов с водяным паром	64
OP ₁₀ -I-5	<u>А.А. AFONIN</u>, T.V. ANISKOVA, R.I. KUZMINA	
	Transformations of n.hexane on an Aluminum—Gadolinium—Copper Catalyst	66
OP ₁₀ -I-6	<u>O.V. KLIMOV</u>, K.A. LEONOVA, A.V. PASHIGREVA, S.V. BUDUKVA, V.U. PEREIMA, A.S. NOSKOV	
	Usage of Bimetallic Complexes for Preparation and Regeneration of the Supported Catalysts for Deep Hydrotreatment	68
OP ₁₀ -I-7	<u>А.А. ПИМЕРЗИН</u>, N.N. TOMINA, P.A. NIKULSHIN, V.V. KONONALOV, A.V. MOZHAEV, A.I.A. ПИМЕРЗИН	
	New Highly Effective Catalysts for Deep Diesel Hydrotreating	70
OP ₁₀ -I-8	<u>Mirakhmad P. YUNUSOV</u>, Shakhnoz B. DJALALOVA, Nurkhon F. ISAEVA, Tatyana B. MOLODOJENYUK, Zafar A. TESHABAEV	
	Working out of Catalyst Systems for Hydrodesulphurization of Oil Fractions in Uzbekistan	71
OP ₁₀ -I-9	<u>М.Д. СМОЛИКОВ</u>, Д.И. КИРЬЯНОВ, А.С. БЕЛЫЙ	
	Катализаторы и процессы для получения экологически чистых автомобильных бензинов	73
OP ₁₀ -I-10	<u>Galina A. BUKHTIYAROVA</u>, Evgenia N. KIRICHENKO, Anastasiya V. PASHIGREVA, Pavel A. ALEKSANDROV, Alexander S. NOSKOV	
	The Solvent Effect on the Catalyst's Ranking in Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene, 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene	75
OP ₁₀ -I-11	<u>А.П. КАКИЧЕВ</u>, <u>Ф.В. КАЛИНЧЕНКО</u>, А.П. МИТРОНОВ, Л.М. РОДИН	
	Опыт института «Химтехнология» в проектировании газо- и нефтехимических производств	77
OP ₁₀ -I-12	<u>Н.А. ПЛЕШАКОВА</u>, Т.Н. ШАБАЛИНА, А.Н. ЛОГИНОВА, В.А. ТЫЩЕНКО, И.И. ЗАНОЗИНА	
	Гидрооблагораживание тяжелых вакуумных газойлей и рафинатов на Российских катализаторах	78

Section II. Nano-technologies in catalysis; Environmental problems of catalysis

Секция II. Нанотехнологии в катализе; Экологические проблемы катализа

OP ₂₀ -II-1	Sandra FIBIKAR, Lothar A. HEINRICH Modified Nanodimension Cracking Catalysts to Enhance the Crude Oil Recovery.....	80
OP ₂₀ -II-2	Х.И. АБАД-ЗАДЕ, Г.С. МУХТАРОВА, Я.А. АББАСОВ, Х.Т. ЭЮБОВА Формирование магнитных наноразмерных фаз в катализаторах гидрокрекинга мазута под воздействием реакционной среды.....	82
OP ₂₀ -II-3	Р.В. АЛИЕВА, А.Г. АЗИЗОВ, Г.И. АМАНУЛЛАЕВА Некоторые особенности каталитического действия новых гетерогенных (нано)катализаторов в процессах э(с)терификации и утилизации глицерина.....	84
OP ₂₀ -II-4	G.V. PANKINA, P.A. CHERNAVSKII, A.Y. KHODAKOV, V.V. LUNIN The Influence of Co Particle - Size Distribution in Fischer-Tropsch Co-Supported Catalysts on Selectivity.....	86
OP ₂₀ -II-5	А.П. МАМЕДОВ, М.А. НАДЖАФОВА, Р.А. ДЖАФАРОВА, Ч.К. САЛМАНОВА, С.Ф. АХМЕДБЕКОВА, Ш.Ф. ТАГИЕВА Фотокатализаторы и фотосенсибилизаторы на основе соединений натрия и ароматических углеводородов нефти для разложения воды	87
OP ₂₀ -II-6	А.В. КУЧИН, И.Ю. ЧУКИЧЕВА, А.Ф. ГОГОТОВ Каталитический синтез новых пространственно затрудненных фенолов – перспективы применения.....	89
OP ₂₀ -II-7	Sh.L. GUSEINOV, P.A. STOROZHENKO Nanopowder Metals Production and Their Use in Catalysis Illustrated by the Example of Nanoiron.....	90
OP ₂₀ -II-8	G.Z. HASSAN-ZADEN Influence of NO on the Rate of Catalytic Reduction of N ₂ O by Carbon Monoxide	92
OP ₁₀ -II-1	Э.Б. ЗЕЙНАЛОВ, Л.Г. НУРИЕВ, А.З. АЛИЕВА Многостенная углеродная нанотрубка, содержащая металл в качестве катализатора окисления нефтяных углеводородов до синтетических нефтяных кислот	93
OP ₁₀ -II-2	М.И. РУСТАМОВ, Н.М. СЕИДОВ, Х.Д. ИБРАГИМОВ, А. И. БАБАЕВ, А.Д. КУЛИЕВ, З.М. ИБРАГИМОВА, И.В. КОЛЬЧИКОВА, Ф.И. АХМЕДОВ Синтез электропроводящих наноразмерных металлсодержащих углеродных материалов.....	95
OP ₁₀ -II-3	М.И. МУСАЕВ, Т.М. КЕРИМОВ, Н.Ф. КАЗИМОВ, Н.М. АББАСОВА, К.С. АГАЕВА Установка получения наночастиц металлов.....	97
OP ₁₀ -II-4	Б.П. ЗОЛОТОВСКИЙ, И.И. АРТЕМОВА, С.Ю. КОНДАУРОВ Исследование возможности применения российских адсорбентов взамен импортных для подготовки газа к транспорту на УПГТ КС «Краснодарская»	99

OP ₁₀ -II-5	<u>Николай А. ПАХОМОВ</u>, Олег А. ПАРАХИН, Елена И. НЕМЫКИНА, Виктор В. МОЛЧАНОВ, Виталий Н. КАШКИН, Владимир В. ДАНИЛЕВИЧ, Любовь А. ИСУПОВА, Михаил П. ЧЕРНОВ	
	Усовершенствование промышленного микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования C ₃ -C ₅ парафинов.....	100
OP ₁₀ -II-6	В.В. МОЛЧАНОВ, В.В. ЧЕСНОКОВ, <u>Н.А. ЗАЙЦЕВА</u>, Р.А. БУЯНОВ, В.В. ГОЙДИН	
	Наноразмерный никель и его сплавы, связанные с нановолокнистым углеродом, как катализаторы селективного гидрирования.....	102
OP ₁₀ -II-7	<u>Антон А. ПЕРИСТЫЙ</u>, Наталья Е. КАВАЛЕРСКАЯ, Дарья А. ПИЧУГИНА, Екатерина С. ЛОКТЕВА, Елена В. ГОЛУБИНА, Валерий В. ЛУНИН	
	Изучение реакций каталитического гидрирования и гидрохлорирования на наноразмерных никелевых катализаторах.....	104
OP ₁₀ -II-8	<u>Е.А. GUSEYNOVA</u>, К.Yu. ADJAMOV	
	Catalytic Conversion of Aliphatic Alcohol on Ni Nanoclusters	106
OP ₁₀ -II-9	<u>С.А. СОЛОВЬЕВ</u>, Е.В. ГУБАРЕНИ	
	Окси-углекислотная конверсия метана на структурированных NiO/Al ₂ O ₃ /кордиерит катализаторах	108
OP ₁₀ -II-10	<u>Marina I. SHILINA</u>, <u>Olga V. UDALOVA</u>	
	Metal Complex Catalysts Based on Aluminum Chloride for Low-Temperature Conversion of Alkanes	110
OP ₁₀ -II-11	<u>Сергей А. СИНИЦИН</u>, Юрий В. ГАВРИЛОВ, Алексей С. МАКАРОВ, Леонид З. БОГОД	
	Получение водорода и углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородных газов	111
OP ₁₀ -II-12	А.И. ТРИПОЛЬСКИЙ	
	Применение фрактального подхода для анализа кинетических закономерностей процессов гидрирования на нанофазных катализаторах	113
OP ₁₀ -II-13	Юрий М. ЮХИН, <u>Борис П. ТОЛОЧКО</u>	
	Получение висмута и его соединений нанодисперсного диапазона для катализаторов	115
OP ₁₀ -II-14	Alexey A. TSYGANENKO	
	Variable Temperature IR Spectroscopy in the Studies of Oxide Catalysts.....	117
OP ₁₀ -II-15	<u>И.Ф. ХАЛИЛОВ</u>, А.А. ЛАМБЕРОВ, И.Р. ИЛЬЯСОВ, А.Ш. БИКМУРЗИН, И.Ф. НАЗМИЕВА, А.И. ЛАСКИН	
	Выбор оптимального состава алюмооксидного носителя Pd-Al ₂ O ₃ катализатора гидрирования пиробензина	119
Poster Presentations		
Стендовые доклады.....		
PP-1	<u>M.M. AGAGUSEYNOVA</u>, G.N. ABDULLAYEVA	
	Oxygenated Complexes of Transition Metals in Alkene Oxidation Reaction	123
PP-2	<u>Kh.M. ALIMARDANOV</u>, N.I. GARIBOV, <u>M.Y. ABDULLAYEVA</u>, <u>M.F. ABBASOV</u>, Y.A. ABBASOV, E.G. ISMAYILOV	
	Oxidation of C ₆ -C ₇ Cycloolefins into Dicarboxylic Acids in the Presence of Phosphomolybdenum Systems Highly-Dispersed over AG-3 Coal.....	125

PP-3	<u>M.N. AMIRASLANOVA</u>, Y.G. ABDULLAEV, R.A. RUSTAMOV, A.H. RZAEV, N.M. ALIEVA	
	Influence of the Catalyst on Process of Interaction of Phenolic Compounds with Propylene Oxide.....	127
PP-4	S.A. ANTONOV, N.N. TOMINA, E.A. PRIBYLOVA, A.A. PIMERZIN, <u>N.A. PLESHAKOVA</u>	
	Development of Catalyst for Oil Feedstock Hydro-Upgrading.....	129
PP-5	A.L. BACHURIKHIN	
	Three-Stage Waste-Free Process of Alkylation Gasoline Preparation from Methanol on Zeolite Catalysts Base	131
PP-6	<u>A.L. BACHURIKHIN</u>, E.Z. GOLOSMAN	
	Complex Waste-Free Technology of Aniline and N-Monomethylaniline Preparation with the Use of Heterogeneous Cu-Based Catalysts	132
PP-7	<u>E.M. DAHNAVI</u>, I.G. RAZYAPOV, Kh.E. KHARLAMPIDI, V.N. KUDRYASHOV	
	Industrial Implementation of Cumene Catalytic Oxidation	133
PP-8	Arthur R. DAVLETSHIN, <u>Rishat R. SHIRIYAZDANOV</u>	
	Non-Zeolite Catalytic Systems for the Fisher-Tropsch Synthesis.....	135
PP-9	<u>K. DOSUMOV</u>, A.K. UMBETKALIEV, Z.T. ZHEKSENBAEVA	
	Nanostructural Polyoxide Catalyst of Ecologically Pure Burning of Methane	137
PP-10	S.F. GARAYEV, <u>A.K. KHABIBOVA</u>, G.J. SULTANOVA	
	Effective Catalyst for Iodoalkoxylation of Substituted Olefins by Propynol.....	138
PP-11	<u>N.G. GRIGOR'EVA</u>, S.V. BUBENNOV, B.I. KUTEPOV	
	Development of Efficient Methods of Linear, Cyclic and Aromatic Olefins Oligomerization over Zeolite Catalysts.....	140
PP-12	<u>Dmitriy A. GRYGORYEV</u>, Mikhail N. MIKHAILOV, Anna N. LOGINOVA, Albert L. LAPIDUS	
	The Formation of Active Sites in Cobalt-Based Zirconia Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis	141
PP-13	<u>HENDROMARTONO</u>, G.Z. HASSAN-ZADEH	
	Influence of CO on the Rate of Reduction of NO by Methane	143
PP-14	<u>E.S. KALBALIYEVA</u>, A.H. AZIZOV, R.V. ALIYEVA, Ya.A. ABBASOV, E.H. ISMAILOV	
	New Catalysts for 1-Hexene/Ethylene (co)Polymerization: an ESR Study of Ti (III) Derivatives Formed in the Presence of Aluminiumorganic Compounds.....	144
PP-15	<u>O.T. KASAIKINA</u>, N.P. KHRAMEEVA, A.M. KASHKAY	
	Catalysts for Hydrocarbon and Oil Treatment on the Base of Surfactants.....	146
PP-16	<u>A. KIRILIN</u>, A. TOKAREV, J.-P. MIKKOLA, L.M. KUSTOV, D.Yu. MURZIN	
	Aqueous Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates for Production of Hydrogen and Liquid Fuel Components	147
PP-17	<u>Eugenia V. KORNEEVA</u>, Alexandra S. IVANOVA, Galina A. BUKHTIYAROVA, Pavel V. ALEXANDROV, Igor P. PROSVIRIN, Vladimir I. ZAIKOVSKII, Alexsander S. NOSKOV	
	Effect of the Nature of M (Sr, Ba, La) Modifying Additive on the Properties of CoMo/(Al _{2-x} M _x)O ₃ Hydrodesulfurization Catalysts	149

PP-18	<u>Vladimir V. KOZLOV</u>, Ludmila L. KOROBITSYNA, Nina V. ARBUZOVA, Alexander V. VOSMERIKOV	
	Direct Methane Conversion over Mo-W-HZSM-5 Zeolite.....	151
PP-19	<u>Ekaterina A. PRUTENSKAYA</u>, Linda J. NIKOSHVILI, Valentine Yu. DOLUDA, Esther M. SULMAN, Mikchail G. SULMAN, Petr M. VALETSKIY, Ludmila M. BRONSTEIN	
	Novel Metal Containing Nanocatalysts of Toxic Organic Substances Oxidation in Effluents.....	152
PP-20	<u>Olga A. REUTOVA</u>, Olga B. SHERSHNEVA	
	Replacement of Catalytic System for the Decision of a Ecological Problems on Phenol Synthesis Technology.....	154
PP-21	<u>Vitaly V. SARAEV</u>, Petr B. KRAIKIVSKII, Dmitry A. MATVEEV, Victoria V. BOCHAROVA, Stanislav K. PETROVSKII, Maxim D. GOTSKO	
	[2+2]Cyclodimerization of 1,5-Cyclooctadiene Catalyzed with the Ni(COD) ₂ /BF ₃ ·OEt ₂ System.....	155
PP-22	<u>Zinaida B. SHIFRINA</u>, Marina S. RAJADURAI, <u>Ekaterina A. PRUTENSKAYA</u>, Lyudmila M. BRONSTEIN, Mikhail G. SULMAN, Valentina G. MATVEEVA, Esfir M. SULMAN, Valentine Yu. DOLUDA, Linda Zh. NIKOSHVILI	
	Hydrogenation Catalysts on the Base of Dendrimer-Stabilized Pd Nanoparticles.....	156
PP-23	Rishat R. SHIRIYAZDANOV	
	Activation of Zeolites Systems of Alkylation by Nanopowders of Metals.....	157
PP-24	Rishat R. SHIRIYAZDANOV	
	Production of Hydrocarbons C ₈ by Share Conversion of Isobutane and Biobutanol.....	158
PP-25	<u>Rishat R. SHIRIYAZDANOV</u>, Arthur R. DAVLETSHIN	
	Alkylation over Heteropolyacids Depositing on Nanocomposite Acid-Activated Montmorillonite.....	159
PP-26	<u>Ekaterina N. SILKINA</u>, Yurii A. GAVRILOV, Inna V. PLETNEVA, Elena N. GOLUBEVA, Vladimir V. KRIVENTSOV	
	Synthesis and Properties of Heterogeneous Metal Complex Catalysts of Mercaptanes Oxidation in Non-Polar Mediums.....	161
PP-27	<u>R.A. SMOLIN</u>, N.N. BATYRSHIN, G.G. ELIMANOVA, Kh.E. KHARLAMPIDI	
	The Epoxidation of Octene-1 by Organic Hydroperoxides in the Presence of Molybdenum Blue.....	162
PP-28	<u>D.B. TAGIYEV</u>, <u>S.B. AGAYEVA</u>, S.I. ABASOV, R.V. STARIKOV, F.M. NASIROVA	
	Zirconium-Zinc-Zeolite Catalysts for n-Butane Conversion to Aromatic Hydrocarbons.....	163
PP-29	<u>Alexey A. TSYGANENKO</u>, Ksenia V. VORONINA, Aida V. RUDAKOVA	
	FTIR Study of Acidity and Basicity Induced by Adsorption.....	165
PP-30	<u>Alexander V. VOSMERIKOV</u>, Baatar ULZII, Yakov E. BARBASHIN, Murneren TUYA	
	Upgrading of Low-Octane Gasoline over Elementoalumosilicate Catalyst.....	167
PP-31	<u>Irina S. YAKOVLEVA</u>, Alexander N. NADEEV, Lyubov A. ISUPOVA	
	Mechanochemical Synthesis of LaSrFeO ₄ Nanophase Surface Composites in La _{1-x} Sr _x FeO _{3-y} Perovskites.....	169

PP-32	<u>M.P. YUNUSOV, G.A. GASHENKO, Kh.A. NASULLAEV, E. MIRZAEVA, Z.A. TESHABAEV</u> Influence of Preliminary Preparation Raw Materials on the Texture of Beporhydropurification Catalysts.....	171
PP-33	<u>А.М. АЛИЕВ, У.А. АБАСОВА, Э.М. МАМЕДОВ, С.М. МЕДЖИДОВА, Р.М. КАСИМОВ, Г.С. АЛИЕВ</u> Процесс исследования активности катализаторов с применением компьютера.....	172
PP-34	<u>А.Ю. АНТОНОВ, М.О. СЕРГЕЕВ, А.А. РЕВИНА, О.А. БОЕВА</u> Каталитические свойства нанесенных систем на основе наночастиц платины, полученных в обратномиицеллярных растворах	174
PP-35	<u>З.Г. АСАДОВ, Р.А. РАГИМОВ, Н.В. САЛАМОВА, И.А. ЗАРБАЛИЕВА, Г.А. АХМЕДОВА</u> Каталитическое взаимодействие триглицеридов растительных масел и этаноламинов.....	176
PP-36	<u>А.Г. АЗИЗОВ, Р.В. АЛИЕВА, Х.Г. АСКЕРОВА, Б.М. АЛИЕВ, С.Ф. АХМЕДБЕКОВА</u> Олигомеризация додецена-1 в олигоалкилнафтеносые масла в присутствии новых ионножидкостных каталитических систем.....	178
PP-37	<u>А.Б. АУЕЗОВ, Ж.А. БИЖАНОВ, С.К. ТОКТАСЫНОВ, А. НУРАКИШЕВ, М. ТЮЛЕГЕНОВ</u> Гидрирование полиальфаолефиновых масел	180
PP-38	<u>Г.А. АХМЕДОВА, З.Г. АСАДОВ</u> Каталитическое хлороксипропилирование алканолов C ₇ - C ₁₅ с помощью хлорэпоксипропана в присутствии основного катализатора	182
PP-39	<u>Людмила Н. ВОСМЕРИКОВА, Александр В. ВОСМЕРИКОВ, Наталья В. РЯБОВА</u> Получение и исследование физико-химических свойств низкомодульных цеолитов типа ZSM-5.....	184
PP-40	<u>С.Ч. ГАГИЕВА, О.В. СМЕРНОВА, В.А. ТУСКАЕВ, М.В. СОЛОВЬЕВ, Н.А. КОЛОСОВ, Д.А. КУРМАЕВ, Б.М. БУЛЫЧЕВ, Н.М. БРАВАЯ</u> Феноксиминные титан(IV) дихлоридные комплексы в полимеризации высших α-олефинов.....	186
PP-41	<u>Ф.А. ГАШИМОВ, П.А. НАДЫРОВ, Х.Н. ГУЛИЕВА, А.Я. МЕЛИКОВА, Д.И. МИРЗАИ</u> Роль продуктов уплотнения в процессе превращения бутиленов на цеолитном катализаторе	187
PP-42	<u>В.И. ГРАФУТИН, О.В. ИЛЮХИНА, Г.Г. МЯСИЦЕВА, Е.П. ПРОКОПЬЕВ, Ю.В. ФУНТИКОВ</u> Возможное применение методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для исследования наноявлений в нефтегазодобыче	189
PP-43	<u>И.А. ГУСЕЙНОВ, Н.М. ИСКЕНДЕРОВА, А.М. САРДАРЛЫ, С.Х. КАЛАНТАРОВА, Э.М. АЛИЕВ</u> Некоторые закономерности протекания реакций гетерогенно-каталитического окислительного аммонолиза функциональнозамещенных алкилароматических углеводородов	192

PP-44	<u>А.Д. ГУСЕЙНОВА, Л.М. МИРЗОЕВА, С.Г. ЮНУСОВ,</u> <u>И.С. ГУСЕЙНОВА</u>	
	Селективная очистка бензинов каталитического крекинга на промышленных катализаторах гидроочистки	194
PP-45	Н.К. ДВОЯШКИН	
	Возможности метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля в исследовании структуры тонкодисперсных сред.....	196
PP-46	Н.Э. ДЖАББАРОВА	
	Структурные особенности поверхностных комплексов на катализаторе синтеза аллена	198
PP-47	<u>С.Р. ЕГОРОВА, А.А. ЛАМБЕРОВ, Г.Э. БЕКМУХАМЕДОВ,</u> <u>А.О. КРИВЦОВ</u>	
	Термическая стабильность алюмооксидных носителей и алюмохромовых катализаторов дегидрирования низших парафинов.....	199
PP-48	<u>Н.А. ЗАКАРИНА, Е.Д. БАРЛЫКБЕКОВ, Л.Д. ВОЛКОВА,</u> <u>Д.А. ЖУМАДУЛЛАЕВ</u>	
	Кислотность пилларированного алюминием монтмориллонита в железной форме и активность в крекинге фракций нефти.....	201
PP-49	Р.Г. ИБРАГИМОВ, Р.Р. АЛИЕВ, И.Д. РЕЗНИЧЕНКО, Н.Н. АМИРОВ	
	Опыт эксплуатации секции 100 установки Г-43-107 для производства малосернистого дизельного топлива с катализатором АГКД -400	203
PP-50	<u>И.Р. ИЛЬЯСОВ, А.Ш. БИКМУРЗИН, М.В. НАЗАРОВ, А.И. ЛАСКИН,</u> <u>А.А. ЛАМБЕРОВ</u>	
	Катализатор селективного гидрирования винилацетилена в бутadiен-1,3	204
PP-51	<u>У.Н. КЕРИМОВА, Н.А. АЛИЕВ, У.Э. САДЫХОВА, Я.А. АББАСОВ,</u> <u>Р.Б. АХВЕРДИЕВ, Э.Г. ИСМАИЛОВ</u>	
	Исследование Ni, Fe-содержащих катализаторов разложения воды методами спектроскопии	206
PP-52	<u>С.Р. КОНУСПАЕВ, К.А. КАДИРБЕКОВ, М. ШАЙМАРДАН,</u> <u>Р.К. НУРБАЕВА, З.С. КОНУСПАЕВА</u>	
	Новые катализаторы и методы переработки углеводородного сырья	208
PP-53	<u>Н.А. КОРНАУХОВА, Н.А. ЗАКАРИНА</u>	
	Влияние ГПК на свойства Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный Al монтмориллонит.....	210
PP-54 (Устная презентация)	<u>Александр Л. КУСТОВ, Виктор И. БОГДАН,</u> <u>Алексей Е. КОКЛИН, Леонид М. КУСТОВ, Владимир Б. КАЗАНСКИЙ</u>	
	Окисление ароматических соединений закисью азота в сверхкритических условиях.....	212
PP-55	Ю.Н. ЛИТВИШКОВ, М.Р. ЭФЕНДИЕВ, Э.М. ГУСЕЙНОВА, <u>Н.В. ШАКУНОВА, Н.М. МАРДАНОВА</u>	
	Гетерогенно-каталитическое жидкофазное окисление м-ксилола в электромагнитном поле СВЧ-диапазона.....	214
PP-56	А.М. МАГЕРРАМОВ, К.И. САДЫХОВ, А.Н. АГАЕВ, <u>М.Н. МАГЕРРАМОВ,</u> <u>С.М. ВЕЛИЕВА, А.Г. ЛЮТФАЛИЕВ</u>	
	Цеолитсодержащие катализаторы в экологически чистом производстве сульфонатных присадок к смазочным маслам	216

PP-57	<u>М.М. МАЛИМБАЕВА</u>, Н.А. ЗАКАРИНА Текстурные, кислотные и каталитические свойства Pt- Pd- катализаторов на пицларированном цирконием Таганском монтмориллоните в Na-форме	218
PP-58	Г.А. МАМЕДАЛИЕВ, <u>Ф.Д. САФАРАЛИЕВА</u>, Р.А. ПОЛЧАЕВ Катализатор метатезиса олефиновых углеводов.....	220
PP-59	Т.А. МАМЕДОВА, <u>Н.К. АНДРЮЩЕНКО</u>, Э.Н. АСКЕРОВА, М.И. РУСТАМОВ Подбор каталитической системы для процесса гидроочистки смеси нефтяной дизельной фракции и растительных масел	222
PP-60	Р.М. МУСТАФАЕВА, <u>З.Ч. САЛАЕВА</u>, Г.А. МАМЕДАЛИЕВ Направленное модифицирование кислотности цеолитсодержащих катализаторов и повышение их параориентирующих свойств при алкилировании толуола метанолом	225
PP-61	<u>Ф.М. НАСИРИ</u>, Р.Н. БУДАГОВА, Л.И. КОЖАРОВА, Т.А. ШИХЛИНСКАЯ, Т.А. ИСМАИЛОВА Замещенный S-бензилксантогенат и дитиокарбамат – как катализаторы распада гидропероксида кумила.....	227
PP-62	Е.И. ПОВАРОВА, <u>А.И. ПЫЛИНИНА</u>, И.И. МИХАЛЕНКО Синтез и свойства сложных фосфатов циркония, допированных ионами 3d-металлов	229
PP-63	<u>Т.Л. ПУЧКОВА</u>, Э.В. ЧИРКУНОВ, Х.Э. ХАРЛАМПИДИ Алкилирование фенола деценом-1 в присутствии катализатора на основе бентонита.....	231
PP-64	Ч.К. РАСУЛОВ, Ф.А. НАБИЕВ, <u>С.Т. РУСТАМОВ</u>, С.И. АБАСОВ Циклоалкилирование фенолов в присутствии фосфорсодержащих цеолитных катализаторов.....	232
PP-65	И.Д. РЕЗНИЧЕНКО, <u>С.А. СКОРНИКОВА</u>, О.М. ПОСОХОВА, М.И. ЦЕЛЮТИНА, Е.Б. ИВАНОВА Синтез цеолитов ZSM-5 для катализаторов диспропорционирования этилбензола	234
PP-66	И.Д. РЕЗНИЧЕНКО, М.И. ЦЕЛЮТИНА, А.В. РОХИН, <u>С.А. СКОРНИКОВА</u>, Д.Ф. КУШНАРЕВ Количественная спектроскопия ЯМР ¹ H в исследовании процессов гидроочистки дизельных топлив	235
PP-67	<u>Татьяна Н. РОСТОВЩИКОВА</u>, Сергей А. НИКОЛАЕВ, Екатерина С. ЛОКТЕВА, Елена В. ГОЛУБИНА, Андрей Л. ТАРАСОВ, Леонид М. КУСТОВ, Владимир М. КОЖЕВИН, Денис А. ЯВСИН Высокоэффективные наноструктурированные Au-Ni катализаторы для процессов гидрирования, гидрохлорирования и паровой конверсии углеводов	237
PP-68	М.И. РУСТАМОВ, Х.И. АБАД-ЗАДЕ, <u>З.А. ГАСЫМОВА</u>, А.Н. КЯЗЫМОВА, Р.И. ГУСЕЙНОВА, Н.Х. ЭФЕНДИЕВА Деструктивная гидроизомеризация вторичных бензиновых фракций на бифункциональном катализаторе.....	239
PP-69	<u>Я.И. РУСТАМОВ</u>, Ш.Г. МАМЕДОВА Новые методы гранулирования катализаторов и определение их пористости	241
PP-70	<u>Н.Ф. САДИЕВА</u>, Э.Б. ЗЕЙНАЛОВ, Ш.Н. МАГЕРРАМОВА, С.А. ИСКЕНДЕРОВА, Б.К. АГАЕВ Изучение каталитической активности нано -TiO ₂ в реакции этерификации пропиленгликоля синтетическими нефтяными кислотами	243

PP-71 <u>Э.И. САДЫХОВА</u>, Г.С. МУХТАРОВА, Н.Х. ЭФЕНДИЕВА Синтез бицеолитных катализаторов на основе цеолита и алюмосиликатной матрицы	245
PP-72 <u>И.Г. ТАРХАНОВА</u>, М.Г. ГАНТМАН Катализаторы окисления меркаптанов на основе комплексов меди с донорными лигандами	247
PP-73 <u>В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ</u>, Р.М. ТАЛЫШИНСКИЙ, Ю.И. МАКАРФИ, К.В. ТРЕТЬЯКОВ, А.М. ИЛОЛОВ, Н.А. ФРАНЦУЗОВА Каталитическая конверсия биоэтанола	249
PP-74 <u>Г.А. УРЖУНЦЕВ</u>, А.В. КРАСНОВ, В.И. ЗАЙКОВСКИЙ, Г.В. ЕЧЕВСКИЙ Двухстадийный синтез наноструктурированных сульфатированных оксидов циркония и их каталитические свойства в процессе изомеризации n-парафинов	251
PP-75 <u>А.А. ФАТУЛЛАЕВ</u>, С.А. ФАТУЛЛАЕВ, Ф.С. БЕХНИЯ, А.Ф. АХМЕДОВ Электронная структура нанотрубок	253
PP-76 <u>М.П. ФРОЛОВ</u>, Р.И. КУЗЬМИНА, А.В. ВОСМЕРИКОВ, Н.А. ЮРКИН Конверсия пропан-бутановой смеси в углеводороды ароматического ряда на Pt-алюмосиликатном катализаторе	255
PP-77 <u>В.И. ШАРКИНА</u>, Л.К. СЕРЕГИНА, В.Н. ЕФРЕМОВ, <u>В.Г. ЩАНКИНА</u>, Г.С. ФАЛЬКЕВИЧ Каталитическая очистка метанольной воды от метанола	257
PP-78 <u>В.Е. ШЕЙНИЦ</u>, З.М. МАГЕРРАМОВА, Н.И. ГЕЙДАРЛЫ, Т.Ч. АЛИЕВА, Ю.Н. ЛИТВИШКОВ Использование метода термообработки в поле СВЧ в процессе приготовления катализаторов окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов	258
PP-79 <u>Б.Э. ШЕРМАТОВ</u> Подбор катализаторов для синтеза ароматических углеводородов из сжиженного газа	260
PP-80 <u>Т.Ф. ШЕШКО</u>, Ю.М. СЕРОВ Каталитические системы, содержащие наночастицы Fe, Co, Ni и Mn для гидрогенизации смесей оксидов углерода	261
PP-81 <u>Ирэна О. ШНИДОРОВА</u>, <u>Вероника А. ФЕТИСОВА</u>, <u>Наталья С. БЕЛИНСКАЯ</u>, <u>Анатолий В. КРАВЦОВ</u> Применение методов квантовой химии для исследования кинетических закономерностей процесса алкилирования	263
PP-82 <u>А.Д. ЭФЕНДИ</u>, М.Л. ХАТИБИ, М.Р. МАНАФОВ Гетерогенно-каталитическое окисление хлорбензолов	265
PP-83 <u>С.А. ЯШНИК</u>, А.И. СТАДНИЧЕНКО, О.В. ПАШКЕ, А.В. ИЩЕНКО, З.Р. ИСМАГИЛОВ, А.И. БОРОНИН, С.Г. АЛИЕВА, С.Ш. ГУСЕЙНОВА, Э.Г. ИСМАИЛОВ Pt(Pd)-цеолитный катализатор гидроочистки малосернистых дизельных фракций	267
Author Index (Авторский указатель)	269
List of participants (Список участников)	273
Content (Содержание)	292

МАТЕРИАЛЫ

Азербайджано–Российского симпозиума
с международным участием
«Катализ в решении проблем нефтехимии
и нефтепереработки»

Ответственные редакторы:

Член-корр. РАН Валерий И. Бухтияров

Член-корр. НАНА Акиф Г. Азизов

Большая часть тезисов напечатаны в представленном авторами виде, ответственность за содержание тезисов остается за авторами. Некоторые тезисы подвергались корректировке.

Составители: Людмила Я. Старцева
Гюля Г. Аббасова

Компьютерная обработка: Юлия В. Климова
Шуша А. Керимова
Халида А. Джавадова

Дизайнеры обложки: Назим С. Асадов
Ильгар И. Азизов
Заур З. Агамалиев

Подписано в печать 26.08.2010

Формат 60x84/8

Печ. л. 38,0

Заказ

Тираж 30

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела

Института катализа СО РАН
Просп. Академика Лаврентьева, 5,
Новосибирск, 630090

**Azerbaijan-Russian Symposium
with international participation
“Catalysis for solving the problems of petrochemistry
and oil refining”
MATERIALS**

Editors:

Corr. member RAS Valerii I. Bukhtiyarov

Corr. member ANAS Akif G. Azizov

The most of abstracts are printed as presented in camera-ready texts and all responsibilities we address to the authors. Some abstracts underwent a correction of misprints and rather mild editing procedure.

Compilers: Lyudmila Ya. Startseva

Gyulya G. Abbasova

Computer processing of text: Yulia V. Klimova

Shusha A. Kerimova

Khalida A. Javadova

Cover designers: Nazim S. Asadov

Ilgar I. Azizov

Zaur Z. Agamaliev

Подписано в печать 26.08.2010

Формат 60x84/8

Печ. л. 38,0

Заказ

Тираж 30

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела

Института катализа СО РАН

Просп. Академика Лаврентьева, 5,

Новосибирск, 630090