

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Центр новых химических технологий  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»  
(Омский филиал)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Омский государственный технический университет»

Министерство промышленности, связи, цифрового и научно-технического развития  
Омской области

## СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

**VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция  
«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»**



**18 - 20 мая 2020 года / г. Омск**

Новосибирск 2020

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

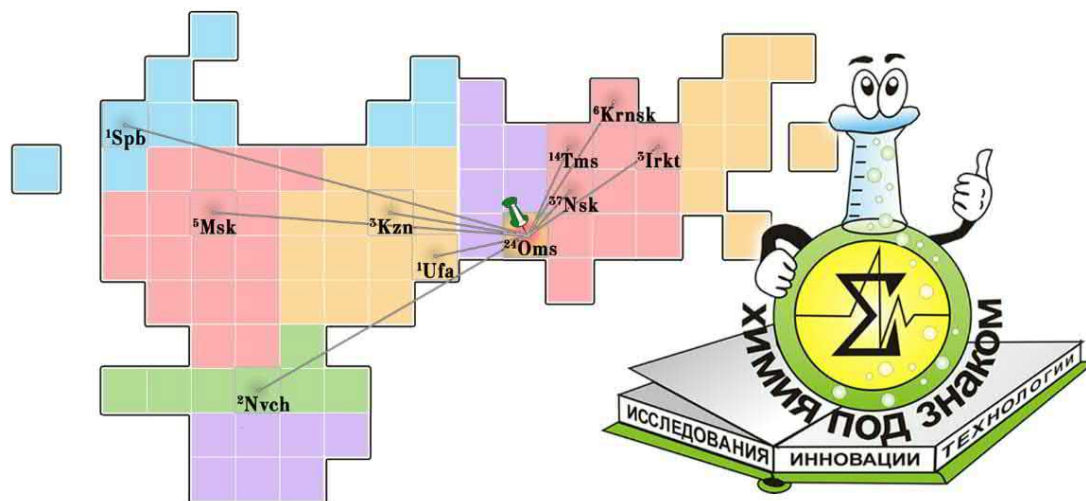
Центр новых химических технологий  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»  
(Омский филиал)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Омский государственный технический университет»

Министерство промышленности, связи, цифрового и научно-технического развития  
Омской области

# СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция  
«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»



18 - 20 мая 2020 года / г. Омск

Новосибирск 2020

**УДК 54**  
**ББК Гя 431**  
**X 645**

X 645 **Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция [Электронный ресурс] : сборник тезисов докладов, 18-20 мая 2020 г., Омск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2020.**  
URL <http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2020/abstracts-sigma-2020.pdf>  
ISBN 978-5-906376-28-2

В надзаг.: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный технический университет»

Министерство промышленности, связи, цифрового и научно-технического развития Омской области

Сборник тезисов включает тезисы пленарных лекций и устных докладов.

Основные научные направления:

**Кинетика и катализ**

- Катализ и нетрадиционные источники энергии
- Каталитические методы защиты окружающей среды
- Кинетика и механизмы каталитических реакций
- Научные основы приготовления катализаторов
- Элементарные физико-химические процессы на поверхности

**Синтез и исследование новых функциональных материалов**

- Наноструктурированные оксидные системы и цеолиты
- Неорганический синтез
- Органический синтез и химия полимеров
- Синтез, свойства и применение углеродных материалов
- Физико-химические методы исследования твердых тел

**УДК 54**  
**ББК Гя 431**

**ISBN 978-5-906376-28-2**

**© Институт катализа СО РАН, 2020**



## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Академик РАН Бухтияров Валерий Иванович, ИК СО РАН, Новосибирск (**председатель**)

Академик РАН Пармон Валентин Николаевич, СО РАН (**сопредседатель**)

д.х.н. Лавренов Александр Валентинович, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск (**заместитель председателя**)

Академик РАН Исмагилов Зинфер Ришатович, ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово

Чл.-корр. РАН Лихолобов Владимир Александрович, ИК СО РАН, Новосибирск

д.х.н. Козлов Денис Владимирович, ИК СО РАН, Новосибирск

д.х.н. Мартьянов Олег Николаевич, ИК СО РАН, Новосибирск

д.х.н. Восмерилов Александр Владимирович, ИХН СО РАН, Томск

д.х.н. Мышлявцев Александр Владимирович, ОмГТУ, Омск

д.х.н. Юша Владимир Леонидович, ОмГТУ, Омск

д.х.н. Власова Ирина Васильевна, ОмГУ, Омск

д.х.н. Вершинин Вячеслав Исаакович, ОмГУ, Омск

д.х.н. Фисюк Александр Семенович, ОмГУ, Омск

д.х.н. Чесноков Николай Васильевич, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

д.х.н. Кузнецов Борис Николаевич, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

к.х.н. Ведягин Алексей Анатольевич, ИК СО РАН, Новосибирск

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

к.х.н. Шляпин Дмитрий Андреевич, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск (**председатель**)

к.х.н. Леонтьева Наталья Николаевна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск (**заместитель председателя**)

к.х.н. Степанова Людмила Николаевна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск (**заместитель председателя**)

к.х.н. Юрпалов Вячеслав Леонидович, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

к.х.н. Борисов Вадим Андреевич, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

к.х.н. Горбунова Оксана Валерьевна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

Глыздова Дарья Владимировна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

Непомнящий Александр Андреевич, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

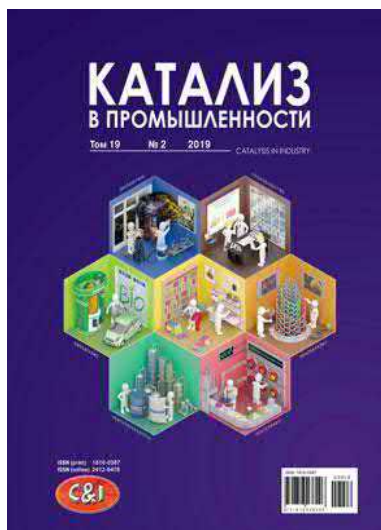
## СЕКРЕТАРИАТ

к.х.н. Шкуренок Виолетта Андреевна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

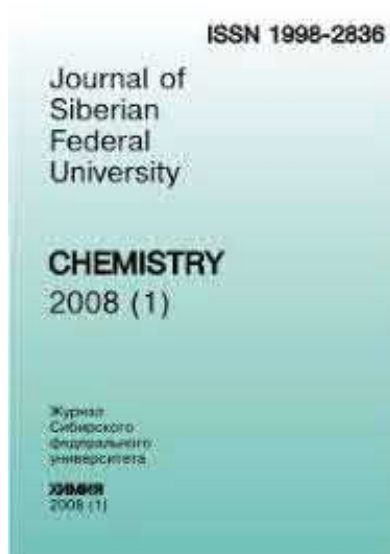
Клюса Марина Александровна, ЦНХТ ИК СО РАН, Новосибирск

# ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

## Журнал «Катализ в промышленности»



## Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия





## **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**

## КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ АРИЛБОРАНОВ

*Адонин Н.Ю.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Фторированные арилбораны являются уникальными соединениями. Имеющиеся и постоянно совершенствующиеся методы их получения представляют собой удобные инструменты настройки основных свойств этих веществ, благодаря которым у них появляется способность принимать участие в превращениях других органических молекул. Так, методы построения лигандного окружения атома бора можно сравнить с инструментами грубой настройки, определяющими такие базовые свойства арилборанов, как льюисовская и брэнстедовская кислотности, стерическая доступность атома бора, наличие специфических групп (например, хиральных). Тип и мера кислотности влияют на каталитическую активность арилборанов. Стерическая доступность атома бора важна для регулирования селективности каталитического процесса. Наличие хиральных групп позволяет использовать арилбораны в процессах получения хиральных органических соединений. Изменение числа атомов фтора в ароматическом кольце и их взаимное расположение относительно атома бора можно отнести к инструментам тонкой настройки: уменьшение числа атомов фтора в ароматическом кольце позволяет понижать кислотность атома бора. Варьируя взаимное расположение атомов фтора в ароматическом кольце также можно менять кислотные и химические свойства арилборанов.

В докладе обсуждается три основных типа фторированных арилборанов: а) триарилбораны, б) диарилбориновые и в) арилбороновые кислоты. В случае триарилборанов будет сделан акцент на образуемых с их участием некомпенсированных стерически затрудненных льюисовских пар. Эти пары образуются в результате взаимодействия фторированных арилборанов с основаниями Льюиса, когда формирование стабильного аддукта невозможно из-за имеющихся стерических ограничений. Возникающее «квазиметабильное» состояние способно внезапно высвободить энергию деформации на последующей стадии активации связи. Эта особенность некомпенсированных стерически затрудненных льюисовских пар фактически позволила элементам основной группы эмулировать согласованно действующие донорно-акцепторные свойства переходных металлов и значительно расширила возможности бифункционального кооперативного катализа. Открытие некомпенсированных стерически затрудненных льюисовских пар способствовало развитию методов гидрирования непредельных соединений без использования переходных металлов.

Арилбороновые и диарилбориновые кислоты нашли широкое применение в органической синтезе в качестве компонентов катализируемых палладием реакций кросс-сочетания, приводящих к образованию углерод-углеродных связей. Применение этих соединений в качестве кислотных катализаторов является новой перспективной областью исследований.

Представленные в докладе примеры призваны продемонстрировать высокий потенциал фторированных арилборанов как эффективных гомогенных катализаторов для различного типа реакций органических соединений. Особый интерес представляет использование полифтортриарилборанов в каталитическом гидрировании, поскольку открывает возможность исключения переходных металлов из процессов синтеза биологически активных веществ, в частности, фармацевтических препаратов.

# ПРОГРЕСС В РАЗВИТИИ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 47, Москва, Россия

Выдающийся российский ученый в области катализа, Алексей Александрович Баландин, в 30-60-е гг. двадцатого века проводил исследования по созданию универсальной теории катализа и сумел предвидеть многие направления развития каталитической науки [1]. Теория Баландина была направлена на понимание механизмов гетерогенных каталитических реакций и выяснение роли стерических и электронных факторов. Проницательные идеи Баландина существенно опередили свое время, однако доступные тогда приборные физико-химические методы исследования не позволяли провести соответствующую экспериментальную проверку.

Быстрое развитие электронной микроскопии, микрореакторных технологий, моделирования наноструктур и спектральные мониторинги каталитических процессов в наши дни подняли механистические исследования на принципиально новый уровень. Работы по созданию универсальной теории катализа получили новый импульс и развиваются в русле представлений о динамической природе катализа [2,3].

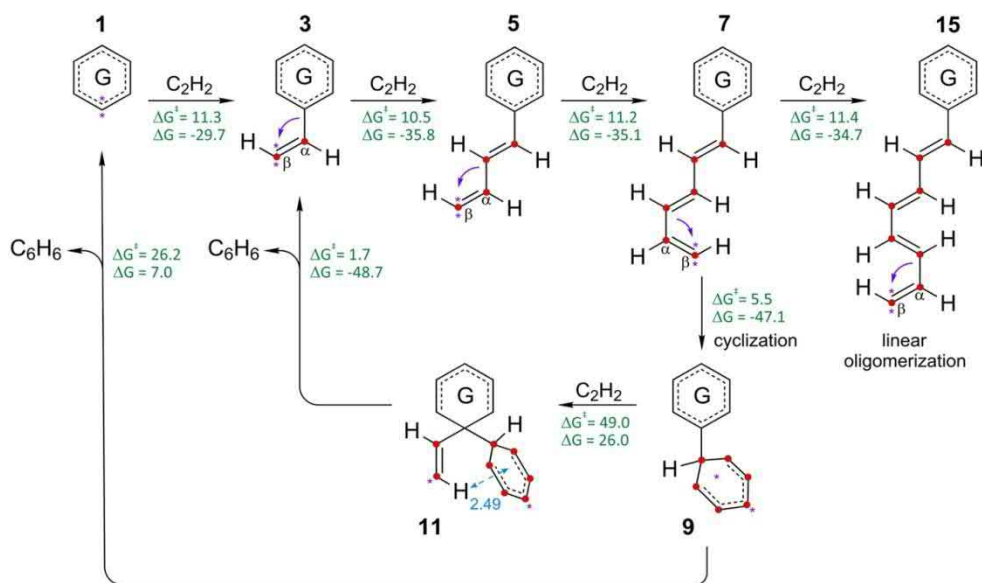


Рис. 1. Карбокатализ в реакции тримеризации ацетилена [4].

В настоящем докладе будут рассмотрены современные механистические исследования каталитических процессов и актуальное состояние в области динамического катализа на металлических и углеродных центрах (рис. 1) [4]. Особое внимание уделяется вопросам взаимосвязи гомогенного и гетерогенного катализа и современным способам исследования каталитических реакций в твердофазных и жидкофазных системах [5].



## Литература

1. A. A. Balandin *Adv. Catal.* **1969**, *19*, 1.
2. M. V. Polynski, V. P. Ananikov, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 3991-4005.
3. A. S. Kashin, E. S. Degtyareva, D. B. Eremin, V. P. Ananikov, *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 2936.
4. E. G. Gordeev, E. O. Pentsak, V. P. Ananikov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, *8*, 3784-3796.
5. A. S. Kashin, V. P. Ananikov, *Nature Rev. Chem.*, **2019**, *3*, 624-637.

## ПРИМЕНЕНИЕ *IN SITU* РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Булавченко О.А.

Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

Развитие современных технологий требует новых подходов к диагностике и исследованию катализаторов. Для разработки нового поколения катализаторов требуется развитие научно-практических основ их приготовления и понимания процессов, происходящих на всех стадиях синтеза и эксплуатации. Современные *in situ* методы анализа материалов позволяют следить за состоянием катализатора непосредственно в ходе реакции или в условиях, максимально приближенных к реальным. В частности, с помощью рентгеновской дифракции *in situ* можно наблюдать за химическими и фазовыми превращениями, образованием как стабильных фаз, так и интермедиатных соединений, характеризующихся наличием точечных и планарных дефектов, формированием наноструктурированных состояний или образованием «сверхструктурного» порядка, следить за быстрыми процессами и кинетикой химических реакций. Для изучения природы катализаторов, с использованием *in situ* рентгеновской дифракции можно определить характеристики активного компонента катализатора, поведение системы при активации/деактивации катализатора, провести исследование предшественников катализаторов, изучение некоторых стадий синтеза катализаторов, исследование катализатора в реакционной среде (окисления, восстановления, реакции разложения), что необходимо для понимания природы активного компонента. Таким образом, рентгенографические исследования методами *in situ* позволяют изучать состояние веществ в различных внешних условиях. Благодаря различным методическим возможностям современной рентгенографии можно детально охарактеризовать происходящие под воздействием среды и температуры структурные изменения на атомном уровне.

В качестве примера, можно рассмотреть процесс активации необходимый для целого ряда катализаторов, который заключается в том или ином воздействии (режим нагрева, обработка газами). Условия активации оказывают значительное влияние на структуру катализатора и его дальнейшую работу. В ряде случаев активированные состояния катализаторов являются неустойчивыми при нормальных условиях в атмосфере воздуха. Поэтому решающую роль в исследовании таких систем играют методы *in situ*: с их помощью можно выявить истинное состояние катализатора в реальных условиях их приготовления и работы. На примере Mn-Ce оксидных катализаторов рассмотрено применение *in situ* рентгеновской дифракции к изучению различных аспектов формирования катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-73-00097.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО И КИНЕТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ. НОВЫЕ ПРИМЕРЫ.

*Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Непомнящий А.А., Федорова Е.Д.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Себестоимость и конкурентоспособность химической продукции во многом определяется капитальными и эксплуатационными затратами на ее производство, которые в свою очередь существенно зависят от количества технологических стадий процесса. Это обуславливает высокую актуальность разработки новых one-pot технологий, где в одном реакторе на полифункциональном катализаторе реализуется одновременно несколько стадий процесса.

В данной работе в качестве таких процессов рассмотрены одностадийный синтез пропилена из этилена, получение пропилена через метатезис алкенов  $C_{5+}$  с этиленом, а также гидродеоксигенация масложирового сырья с получением низкозастывающих углеводородных компонентов моторных топлив.

В процессе синтеза пропилена из этилена на полифункциональных катализаторах одновременно протекают реакции олигомеризации этилена, позиционной изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом. При этом общая селективность процесса в конкретных условиях определяется равновесными соотношениями реагентов в отдельных стадиях процесса, а также соотношением скоростей отдельных стадий. В качестве активных компонентов для олигомеризации в состав катализаторов вводили никель и палладий, в качестве активных компонентов метатезиса – соединения рения, молибдена и вольфрама. Испытания катализаторов с различными сочетаниями этих компонентов показали, что сочетание Pd-Re дает высокий выход пропилена при температурах до 100 °С, а Ni-Mo-катализаторы активны лишь при 180-200 °С. При этом системы на основе Ni-Re и Pd-Mo значительно уступают им по активности и селективности.

Для процесса метатезиса алкенов  $C_{5+}$  с этиленом посредством термодинамических расчетов было показано, что при использовании кислотного носителя, на активных центрах которого может происходить миграция двойной связи в алкенах, в условиях избытка этилена можно с высокой селективностью получать пропилен. Результаты расчетов были подтверждены экспериментально в процессах этенолиза гептена-1 и октена-1 на Re- и Mo-содержащих катализаторах на основе модифицированных оксидов алюминия и циркония.

В процессе гидродеоксигенации масложирового сырья с одновременной изомеризацией получающихся линейных парафинов были исследованы системы на основе оксида алюминия, модифицированного оксидами бора и вольфрама. В качестве гидрирующих компонентов катализаторов использовались платина и никель-молибден-сульфид. Показано, что процессы гидродеоксигенации кислородсодержащих молекул и изомеризации образующихся углеводородов протекают параллельно, при этом дезактивация центров различной природы на катализаторе протекает с разной скоростью. Быстрая дезактивация кислотных центров не оказывает существенного влияния на гидрирующую активность катализатора, однако приводит к снижению содержания изоалканов в продуктах.

## ПРИМЕНЕНИЕ РФЭС СИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Бухтияров А.В.

Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

В последнее время одной из фундаментальных задач науки о поверхности в катализе является исследование функционирующего катализатора. Для этого необходимо получить спектральную информацию о составе адсорбционного слоя на поверхности катализатора, структурную информацию об изменении морфологии наночастиц с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого образца, осуществить управление параметрами протекания реакции (температура, парциальное давление реагентов). Несмотря на эффективность такого подхода, его практическая реализация имеет ряд серьезных методических трудностей, одна из которых заключается в проблеме “разрыва давлений” или “pressure gap” как она называется в международной литературе. Действительно, большинство физических методов исследования поверхности эффективно работают только в условиях высокого вакуума, когда скорость протекания многих каталитических реакций мала. Однако, хорошо известно, что воздействие реакционной среды может приводить к значительному изменению как морфологии, так и зарядового состояния активного компонента, что напрямую отражается на каталитических свойствах изучаемых образцов [1].

Ещё одной проблемой, которая возникает в ходе изучения причин каталитической активности металлов на нанесенных катализаторах, является “несоответствие материалов” или “material gap”, поскольку перенос данных, полученных для массивных объектов (монокристаллы, фольги, порошки) на реальные образцы в значительной степени затруднен. Одним из путей решения данной проблемы является использование модельных катализаторов на планарных носителях с контролируемым размером частиц активного компонента, что позволит изучать изменение их электронных, адсорбционных и каталитических свойств в зависимости от таких параметров, как размер частиц металла, природа носителя, способ приготовления и условия проведения тестирования образца [2].

В данной работе представлены примеры изучения ряда модельных нанесенных катализаторов, в которых металлические наночастицы наносятся на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ): Ag/ВОПГ и Pd-Au/ВОПГ, в различных реакциях используя методы и подходы, рассмотренные выше.

Окисление этилена на серебре до этиленоксида, мировое производство которого достигает 20 млн. тонн/год является важной промышленной реакцией. При изучении механизма этой реакции было показано, что маршруты окисления этилена зависят от природы адсорбированных на серебре форм кислорода. Необходимость двигаться от массивного серебра к нанесенным катализаторам, обусловлена существованием размерного эффекта в образовании этиленоксида. В ходе проведения данных исследований была отработана методика и приготовлена серия образцов Ag/ВОПГ с варьируемым средним размером частиц активного компонента, устойчивых к спеканию в условиях проведения реакции [3,4]. Методом *in situ* РФЭС было показано, что на частицах серебра размером около 8 нм в реакционной смеси  $C_2H_4/O_2$  образуется преимущественно кислород в электрофильной форме, тогда как на частицах со средним размером 40 нм образуется также и нуклеофильная форма кислорода. Именно одновременное присутствие этих форм адсорбированного кислорода на поверхности образца с крупными частицами серебра (40 нм) делает его активным в образовании этиленоксида.

Биметаллические нанесенные катализаторы привлекают большое внимание исследователей, поскольку введение второго компонента зачастую улучшает каталитические свойства монометаллических образцов. В качестве примера могут быть приведены наиболее изучаемые Pd-Au катализаторы, проявляющие высокую каталитическую активность в целом ряде промышленно важных химических реакций [5-7]. Несмотря на большое число публикаций, причины возникновения синергических эффектов в данной системе до сих пор остаются невыясненными. Хорошо известным способом повышения информативности и достоверности результатов, получаемых при изучении металлических катализаторов, является использование модельных систем, где активный компонент нанесён на планарный носитель. В данной работе представлены результаты по синтезу и изучению сплавных Pd-Au наночастиц, нанесенных на поверхность ВОПГ, в реакциях окисления СО и гидрирования пропина.

В рамках исследований по этому направлению была разработана методика приготовления модельных биметаллических катализаторов, в которых металлические наночастицы с заданными характеристиками поверхности наносятся на поверхность ВОПГ. Эксперименты по исследованию образцов в реакции окисления СО методом *in situ* РФЭС проводились на станции ISSIS Центра синхротронных исследований BESSY II (Берлине, Германия) в сотрудничестве с коллегами из Института Фрица-Габера общества Макса-Планка. Ключевой особенностью данной экспериментальной установки является принципиальная возможность измерения фотоэлектронных спектров при давлениях реакционной смеси над образцом до 30 мбар.

Было показано, что приготовленные биметаллические образцы активны в реакции окисления СО в диапазоне температур 150 °С и выше. В неактивном состоянии, при температуре ниже 150 °С, происходит разрушение исходной структуры сплава с выходом палладия на поверхность биметаллических частиц вследствие образования Pd-CO адсорбционных комплексов. При более высоких температурах, в активном состоянии, происходит разложение этих комплексов с одновременным перераспределением Au и Pd в частице и образованием сплавных частиц. Снижение температуры приводит к обратному перераспределению металлов с образованием Pd-CO адсорбционных комплексов.

При исследовании реакции гидрирования пропина установлено, что исходная структура Pd-Au биметаллических наночастиц влияет на эффективность парного присоединения водорода и соответственно получения гиперполяризованных молекул в гидрировании пропина.

Результаты, полученные с помощью такого подхода, могут быть использованы для разработки реальных каталитических систем с оптимальными характеристиками (состав, морфология частиц, соотношение металлов), что в конечном итоге позволит достичь максимальной активности/селективности в той или иной реакции.

#### Литература

1. A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Havecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeiratos, R. Schlogl, V. I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I. P. Prosvirin, A.I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova M., *Advance in Catalysis*, 2009, **52**, 213.
2. В. И. Бухтияров, *Успехи химии* 2007, **76**, 596.
3. D. V. Demidov, I. P. Prosvirin, A. M. Sorokin, T. Rocha, A. Knop-Gericke, V. I. Bukhtiyarov, *Kinetics and Catalysis* 2011, **52**, 855.
4. D. V. Demidov, I. P. Prosvirin, A. M. Sorokin, V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Sci. Technol.* 2011, **1**, 1432.
5. C. W. Yi, K. Luo, T. Weiland, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 18535.
6. M. S. Chen, D. Kumar, C. W. Yi and D. W. Goodman, *Science* 2005, **310**, 291.
7. F. Gao, Y. Wang, D. W. Goodman, *J. Catal.* 2009, **268**, 115.

## НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ БИОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

*Водянкина О.В.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

В настоящее время большая часть химического сырья и топлива производится из ископаемых ресурсов, таких как уголь, нефть, природный газ. Основными недостатками подобных ресурсов является их ограниченность, постоянно усложняющийся способ добычи и негативное влияние на окружающую среду. Истощение этих ресурсов приводит к постоянному повышению стоимости как самого сырья, так и производимых из него продуктов. В подобных условиях, разработка, поиск и исследование альтернативных способов получения ценных продуктов, в том числе мономеров для производства биоразлагаемых полимеров, приобретает особую актуальность. В настоящее время весьма перспективной областью исследования является развитие способов переработки биомассы, из которой можно синтезировать широкий спектр органических соединений, в том числе биотопливо и многоатомные спирты (полиолы), образующиеся как побочные продукты переработки триглицеридного сырья [1,2].

Наиболее перспективным биосырьем для переработки в ценные бифункциональные мономеры (гликолевая кислота, молочная кислота, глицериновая кислота, тартроновая кислота и др.) являются различные полиолы, в том числе группа триглицеридов – компоненты животных жиров, растительных масел и др., пропиленгликоль и 5-гидроксиметилфурфурол [3,4]. Основным преимуществом получаемых первичных продуктов является их воспламеняемость и низкая токсичность, что позволяет уменьшить опасность производства, снизить вред, наносимый окружающей среде и здоровью человека. Предполагается, что биотопливо, в ходе синтеза которого получают триглицериды и другие спирты, в ближайшем будущем займет лидирующее место на рынке топлива. А это, в свою очередь, способствует увеличению интенсивности исследований в области рационального применения побочных продуктов синтеза биодизеля.

Настоящий обзор посвящен анализу существующих способов каталитической переработки основных «молекул–платформ» в ценные продукты, а также разработке новых подходов в области гетерогенного каталитического жидкофазного окисления полиолов, включая глицерин, 1,2-пропиленгликоль и 5-гидроксиметилфурфурол. Одной из главных проблем селективных превращений «соединений-платформ» является наличие нескольких функциональных групп, которые могут подвергаться превращениям с образованием множества побочных продуктов. В связи с этим, разработка каталитических систем, обладающих способностью обеспечивать последовательность селективных превращений «соединений-платформ» в целевые продукты, остается сложной задачей.

В лекции будет представлен ряд перспективных подходов в области каталитической окислительной конверсии глицерина, пропиленгликоля и др. с использованием в том числе гибридных катализаторов на основе металлоорганических координационных полимеров (МОКП) с иммобилизованными наночастицами металлов и т.п. Также будут представлены новые экспериментальные результаты в области

управления свойствами катализаторов типа МОКП UiO-66 путем введения модифицирующих заместителей различной природы в структуру лиганда – терефталевой кислоты, исследованных в процессе селективного окисления пропиленгликоля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-30026).

#### Литература

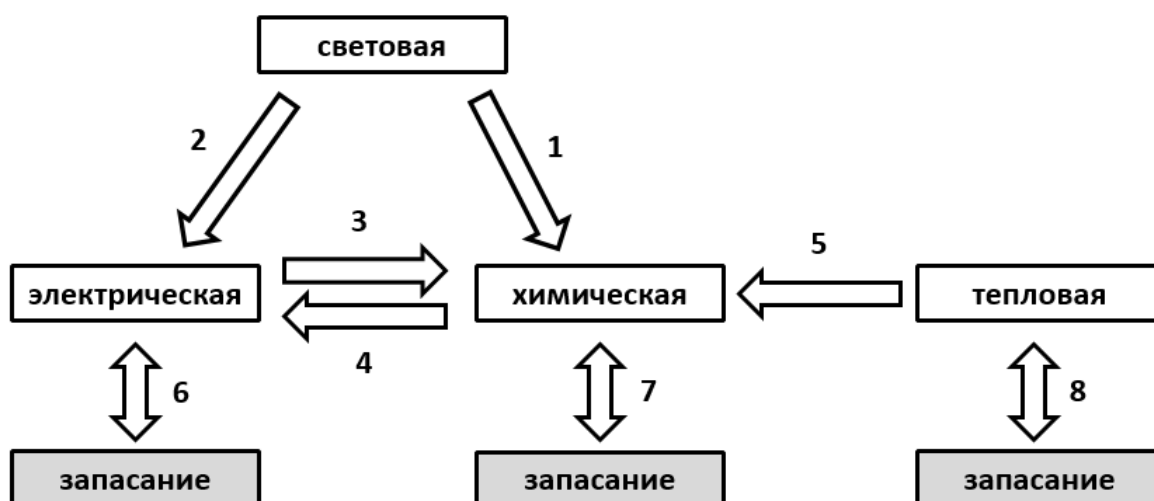
1. W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, G. T. Beckham, and B. F. Sels, “Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading,” *Chemical Society Reviews*, vol. **47**, no. **3**, pp. 852–908, 2018.
2. B. Malleshham, P. Sudarsanam, G. Raju, and B. M. Reddy, “Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol,” *Green Chemistry*, vol. **15**, no. **2**, pp. 478–489, 2013.
3. B. R. Moser, Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant* **45**, 229–266 (2009).
4. L. Zhang, A. Shah, & F. C. Michel, (2019). Synthesis of 5 - hydroxymethylfurfural from fructose and inulin catalysed by magnetically - recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> - HPW nanoparticles. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАПАСАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ

*Веселовская Ж.В., Грекова А.Д., Грибов Е.Н., Козлова Е.А., Лебедева М.В.,  
Люлюкин М.Н., Марковская Д.В., Нецкина О.В., Ощепков А.Г., Селищев Д.С.,  
Козлов Д.В.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Развитие современной цивилизации предполагает использование большого количества энергии в самых различных формах (Рис. 1). Форма энергии дает возможность её применения в тех или иных процессах, при этом недостаток энергии определенного вида в конкретном месте означает, что мы должны дополнительно получать эту энергию, обычно, путем трансформации из энергии другого вида или путем транспортировки из мест её производства. Таким образом, задача по разработке способов эффективного преобразования и запасаания энергии является наиважнейшей на сегодняшний день.



**Рис. 1.** Пути каталитической трансформации и запасаания энергии: 1 – фотокаталитическое разложение воды, выделение водорода и фотофиксация  $\text{CO}_2$ ; 2 – фотоэлектрохимия; 3 – электролиз; 4 – топливные элементы; 5 – конверсия  $\text{CO}_2$ ; 6 – ионисторы (суперконденсаторы); 7 – химическое связывание водорода; 8 – термохимическое запасаание теплоты.

Использование катализаторов позволяет снизить энергетические барьеры и повысить эффективность химических реакций, используемых в процессах трансформации или запасаания энергии. Стоит отметить, что чаще задачи по трансформации энергии возникают в области нетрадиционного катализа, связанного с искусственным фотосинтезом, водородной энергетикой, фотоэлектрохимическим преобразованием солнечной энергии и др.

Существующие подходы к реализации процессов трансформации и запасаания различных видов энергии (Рис. 1), а также их реализация в Институте катализа СО РАН будет предметом настоящей лекции.



## **ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ (БИОРЕФАЙНЕРИ) ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ**

*Кузнецов Б.Н.*

*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, Россия*

В лекции представлены результаты последних исследований в области создания эффективных процессов каталитической переработки в востребованные химические вещества, функциональные полимеры и жидкие биотоплива возобновляемого лигноцеллюлозного сырья – древесной биомассы. В России сосредоточено около четверти мировых запасов древесины, что создает альтернативную нефти сырьевую базу для широкомасштабного производства биотоплив, востребованных химических веществ и функциональных материалов.

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

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

Промышленные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии как правило, не пригодны для использования в наиболее значимых процессах переработки биомассы, которые осуществляются в водной или водно-органической среде (например, в гидролизе).

В данной презентации приведены примеры использования твердых катализаторов в процессах конверсии лигноцеллюлозной биомассы, целлюлозы и лигнина, осуществляемых в водных и водно-органических средах: окислительного фракционирования на целлюлозу и растворимый лигнин пероксидом водорода, окисления кислородом с получением ароматических альдегидов, конверсии целлюлозы в глюкозу, гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту, деполимеризации лигнина в фенольные и ароматические соединения.

Рассмотрены новые процессы каталитического фракционирования лиственной и хвойной древесины, использующие «зеленые» реагенты ( $H_2O_2$ ,  $O_2$ , этанол) и твердые катализаторы. Исследованы три направления каталитического фракционирования древесной биомассы: пероксидное окисление, окисление молекулярным кислородом, термическая конверсия в сверхкритическом этаноле. Для этих процессов был осуществлен подбор твердых катализаторов и оптимальных условий их проведения, позволяющих фракционировать древесную биомассу на целлюлозу, ценные химикаты и жидкие биотоплива.

Суспендированный катализатор  $TiO_2$  использован для пероксидного фракционирования древесины на микрокристаллическую целлюлозу и органические

кислоты при 100 °С. Окисление древесины кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу осуществлено в присутствии суспендированного катализатора  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при 150 °С. Высоккремнеземные цеолитные катализаторы осуществляют фракционирование древесины на жидкие биотоплива и лигноцеллюлозу в среде сверхкритического этанола при 270 °С.

На основе этих каталитических процессов разработаны новые схемы «зеленой» биорефайнери древесины лиственных (береза, осина) и хвойных (пихта, лиственница, сосна) пород деревьев.

Экспериментальными и расчетными методами была проведена оптимизация каталитических процессов, обеспечивающих интегрированную переработку основных компонентов древесины биомассы, а именно, гидролиза гемицеллюлоз (предгидролиз) с целью получения моносахаров, окислительного фракционирования предгидролизованной древесины на микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и растворимый лигнин, гидролиза МКЦ до глюкозных гидролизатов для синтеза этанола, термоконверсии растворимого лигнина в среде сверхкритического этанола в жидкие углеводороды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 16-13-10326.

#### Литература

1. В. N. Kuznetsov, N. V. Chesnokov, I. G. Sudakova et al., *Catalysis Today*, 2018, **309**, 18.
2. В. N. Kuznetsov, I. G. Sudakova, N. V. Garyntseva et al., *Wood Science and Technology*, 2018, **52**, 1377.
3. В. N. Kuznetsov, I. G. Sudakova, N. V. Garyntseva et al., *Topics in Catalysis*, 2020, **63**, 229.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА 1D МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОГРАММ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Леонтьева Н.Н.<sup>1</sup>, Черепанова С.В.<sup>2</sup>, Дроздов В.А.<sup>1</sup>, Лавренов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

Рентгенографические методы широко используются для исследования фазового состава кристаллических веществ. Кроме того, методы рентгеновской дифракции традиционно применяются для расчета микроструктурных характеристик кристаллов и для уточнения их строения, включая оценки возможной дефектности структуры.

Определение концентрации точечных дефектов в кристалле достаточно легко решаемая задача с привлечением традиционного уточнения по методу Ритвельда. Однако, в случае наличия планарных дефектов в структуре материала данный подход не работает в силу того, что метод Ритвельда рассматривает только совершенные трехмерно (3D) периодичные кристаллы. Планарные дефекты, к которым можно отнести дефекты упаковки, двойники, смешаннослойность, анизотропию размеров частиц, часто встречаются в слоистых кристаллах. Их наличие приводит к различным изменениям дифракционных картин. Это могут быть и селективные уширения пиков отдельных семейств плоскостей и появление асимметрии некоторых рефлексов, и дополнительных пиков на рентгенограммах. Для таких объектов перспективен метод моделирования дифракционных картин для одномерно (1D) разупорядоченных кристаллов [1, 2]. Данный подход позволяет определять не только тип планарных дефектов, но и делать количественные оценки. В рамках этого подхода одномерно разупорядоченный кристалл можно рассматривать как совокупность двумерно периодических слоев, чередующихся в направлении нормали к слою (обычно ось  $c$ ) с той или иной степенью порядка, определяемой вероятностными параметрами. В общем случае чередование слоев в структуре вдоль нормали к (001) и их наложение в базисной плоскости могут характеризоваться произвольными факторами ближнего порядка. Различные факторы ближнего порядка определяют свой набор вероятностных коэффициентов, описывая тем самым различные модели слоистых структур.

В данной работе представлены результаты применения метода 1D моделирования рентгенограмм к исследованию слоистых двойных гидроксидов (СДГ), имеющих гидроталькитоподобную структуру, а также оксидов на их основе. Именно данный подход оказался наиболее информативным при изучении этих систем. Все предлагаемые модели структур дополнительно были подтверждены разными физико-химическими методами. С помощью 1D моделирования рентгенограмм удалось не только определить тип дефектов в структуре СДГ различного состава, но и количественно оценить их содержание. Кроме того, 1D моделирование пролило свет на структурную трансформацию СДГ, имеющую место при термическом разложении этих материалов и позволило понять влияние катионного состава на структуру промежуточных фаз, а также установить структуру оксидов, образующихся из СДГ при температурном воздействии. Так называемый «эффект памяти», который характерен для СДГ определенных составов, стал более понятен с точки зрения структурных трансформаций, которые невозможно было установить при использовании традиционных подходов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

#### Литература

1. M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem, A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. — 1991. — Vol. 433, № 1889. — P. 499-520.
2. S. V. Cherepanova, S. V. Tsybulya, Simulation of X-ray powder diffraction patterns for one-dimensionally disordered crystals // *Materials Science Forum* 2004. Vol. 443, № 4., P. 87-90.

# КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Лихолобов В.А.<sup>1</sup>, Мироненко Р.М.<sup>2</sup>, Бельская О.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия

Катализаторы на основе углеродных материалов и нанесённых на них металлов платиновой группы (М/С, где М – в основном Ru, Rh, Pd и Pt) находят широкое применение в процессах гидрирования органических соединений в малотоннажном органическом синтезе фармацевтических препаратов, пестицидов, душистых веществ, красителей, а также в крупнотоннажном производстве полупродуктов для получения пластмасс и синтетических волокон [1–3]. Традиционно для синтеза катализаторов М/С используются специальные разновидности активного угля, получаемые главным образом из древесного и каменноугольного сырья. В настоящее время, однако, повышенный интерес с точки зрения применения в качестве носителей для металлических катализаторов вызывают различные наноструктурированные углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, наноглобулярный углерод, графен и др. [2], отличающиеся от активных углей высокой чистотой, структурной упорядоченностью пористого пространства и большей однородностью строения поверхности. Среди перечисленных выше наноструктурированных углеродных материалов особое место занимает наноглобулярный углерод (НГУ), одной из разновидностей которого является производимый промышленностью так называемый *технический углерод (carbon black)*. Он образуется при пиролизе углеводородного сырья (газообразного или жидкого) в строго контролируемых условиях и, поэтому, в отличие от *сажи (soot)*, как продукта неконтролируемого и неполного горения, характеризуется фиксированным и заданным технологией набором структурных и физико-химических свойств. Особенность структуры частиц НГУ, сформированной агломератами углеродных наноглобул, различающихся размером и физико-химическими характеристиками их поверхности, позволяет рассматривать данный углеродный материал как весьма перспективный для применения его в качестве носителя каталитических компонентов.

В данной лекции будут рассмотрены результаты, накопленные при исследовании композиций на основе металлов платиновой группы и НГУ. Основное внимание будет уделено системам Pd/НГУ и их применению в качестве катализаторов для реакций гидрирования органических соединений. Будут освещены и проанализированы следующие вопросы.

1. НГУ как носитель для катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Способы получения НГУ и методы варьирования размера наноглобул, размера и структуры их агрегатов, а также состава функционального покрова их поверхности. НГУ как основа для получения углерод-углеродных композиционных материалов, перспективных для применения в адсорбционно-каталитических процессах.

2. Методы нанесения палладия и других металлов платиновой группы на углеродные носители. Сложившиеся представления о механизме формирования кластеров и наночастиц металла на поверхности углеродного носителя. Особенности подходов к нанесению каталитически активных компонентов на поверхность НГУ.

Влияние структуры и физико-химических свойств поверхности углеродных наноглобул на состояние металлических центров в композициях М/НГУ (особенно Pd/НГУ).

3. Процессы селективного гидрирования органических соединений в присутствии катализаторов М/НГУ (особенно Pd/НГУ). Влияние условий синтеза катализатора на состояние нанесённого металла и его каталитические свойства в практически важных реакциях гидрирования. Структурная организация частиц НГУ, как важный фактор, определяющий место локализации частиц металла на углеродной поверхности и каталитические свойства композиций М/НГУ.

4. Перспективные направления дальнейших исследований каталитических композиций на основе НГУ и металлов платиновой группы.

#### Литература

1. Э. Б. Стайлз Носители и нанесённые катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991.
2. P. Serp, V. Machado *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015.
3. H. F. Rase *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*. Boca Raton: CRC Press, 2000.

## **РОЛЬ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И НОВЫЕ РОССИЙСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА**

*Мухин В.М.*

*АО «ЭНПО «Неорганика», ул. К. Маркса, 4, Электросталь, Московская обл., Россия*

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом. Сегодня практически вся планета и особенно районы массового проживания людей подвержены серьезным экологическим угрозам, главными из которых являются радиационное загрязнение территорий, угнетение почв кислотными дождями, загрязнение почв химическими веществами и пестицидами, разливы нефти на суше и на море, разрушение атмосферы.

В силу своих физико-химических свойств активные угли (АУ) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры [1].

Особо значимая угроза биосфере заключается в снижении плодородия почв и даже полного истощения сельхозугодий в результате техногенной деятельности. На сегодняшний день для сельского хозяйства пригодно всего 6% от общей территории суши. Учитывая, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 миллиардов человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание. Суть углесорбционной детоксикации загрязненных пестицидами почв состоит во внесении в них АУ в виде зерен или порошка с объемом микропор 0,20–0,30 см<sup>3</sup>/г и последующей заделки его на глубину 10–15 см; затем в обработанную углем землю высевают заданную сельхозкультуру. Эта технология позволяет добиться получения экологически чистой продукции растениеводства и повышения урожая на загрязненных почвах на 20–80 %.

Для обеспечения городов и крупных населенных пунктов водой питьевого качества воды поверхностных источников водоснабжения необходимо очищать, и здесь не обойтись без активных углей. В настоящее время в АО «ТопПром» полностью завершена разработка технологии получения уникального АУ на основе антрацита. В качестве исходного сырья был взят антрацит Горловского месторождения Кузбасса. После дробления кусков антрацита высеивалась требуемая фракция 1–3 мм, которую подвергали активации водяным паром при температуре 870 °С до величины обгара 15 %.

Результаты исследований показали, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объема находятся на уровне лучшего мирового аналога GSN 830, получаемого из скорлупы кокосового ореха.

Также следует сказать о роли активных углей в обеспечении безопасности непосредственно человека как главного объекта биосферы. Действенным способом, обеспечивающим эффективную нейтрализацию негативного воздействия ряда факторов окружающей среды на человека, является разработка АУ для детоксикации организма, обеспечивающих условия для свойственной здоровому индивидууму внутренней экологической чистоты – эндозекологии.

Скорейшая организация новых производств АУ даст мощный толчок защите окружающей среды и созданию высокого качества жизни людей.

Литература

1. В. М. Мухин, В. Н. Клушин, Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012, 308 с.





# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

## Секция I.

# КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

## МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СПЛАВНЫХ Ni-M (M = Cr, Mo) ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Бауман Ю.И.<sup>1</sup>, Ковтун Б.Э.<sup>2</sup>, Ермоленко В.А.<sup>2</sup>, Руднева Ю.В.<sup>3</sup>, Серкова А.Н.<sup>1</sup>,  
Мишаков И.В.<sup>1,4</sup>, Шубин Ю.В.<sup>3,4</sup>, Ведягин А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет,  
ул. Немировича-Данченко, 136, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт неорганической химии СО РАН,*

*пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия*

<sup>4</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

Одним из самых распространённых и экономически обоснованных способов получения углеродных наноструктур в укрупненном масштабе является каталитическое осаждение углерода из газовой фазы [1]. В качестве источника углерода используются всевозможные углеводороды, в том числе содержащие в своем составе различные функциональные группы. Данный способ также оказался эффективным для разложения хлорзамещённых углеводородов и отходов на их основе с получением углеродных нановолокон (УНВ) с необычной структурой и высокой удельной поверхностью [2]. Ранее было показано, что в качестве катализатора для разложения галогензамещённых углеводородов предпочтительнее всего использовать никель как наиболее устойчивый к хлорированию металл из триады железа (Fe, Co, Ni). В то же время, следует отметить, что традиционные нанесенные катализаторы Ni/носитель не обеспечивают приемлемого выхода УНВ вследствие склонности к быстрой дезактивации [3].

Недавние исследования показали, что использование массивных металлов и сплавов на основе никеля имеет большие перспективы для реализации процесса каталитического разложения хлорзамещённых углеводородов с получением УНВ [3, 4]. Наличие хлора в составе реакционной смеси вызывает быстрое протекание процесса углеродной эрозии массивных сплавов, что приводит к их полной дезинтеграции с образованием дисперсных частиц – центров роста углеродных нитей. Формируемые таким образом каталитические системы характеризуются отличной стабильностью и, как следствие, уникально высокой производительностью по углеродному продукту (свыше 400 г/гNi) [5]. Углеродные нити, образующиеся в результате переработки хлоруглеводородов, имеют сегментированное устройство и характеризуются высокой удельной поверхностью (до 400 м<sup>2</sup>/г).

На примере ряда модельных Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> сплавов было показано, что добавление к никелю небольшого количества (до 10 мас.%) металлов, способных к образованию стабильных карбидов, приводит к повышению активности и стабильности катализатора Ni-M в реакции разложения хлоруглеводородов [4,6]. Следует отметить, что модельные сплавы были приготовлены методом соосаждения солей металлов с последующей прокалкой в восстановительной среде. Упомянутый способ позволяет контролируемым образом синтезировать однофазные твердые растворы Ni-M с заданным составом. Образцы, получаемые методом соосаждения, представляют собой твердые порошки с характерным металлическим блеском, имеющие структуру «губки» (Рис. 1).

В то же время следует отметить, что несмотря на все преимущества, метод соосаждения солей-предшественников является многостадийным и небезотходным способом. Доклад будет посвящен разработке альтернативного способа синтеза

однофазных твердых растворов Ni-M (M = Cr, Mo) методом механохимического сплавления металлических порошков в планетарной мельнице «Активатор 2S». Разрабатываемый способ представляется относительно простым, безотходным вариантом получения предшественников катализаторов, позволяющим в одну стадию получать сплавы Ni-M заданного состава. Исследовано влияние различных параметров активации, структурных добавок-промоторов и режима сплавления на характеристики получаемых образцов и их каталитическую способность в синтезе УНВ.

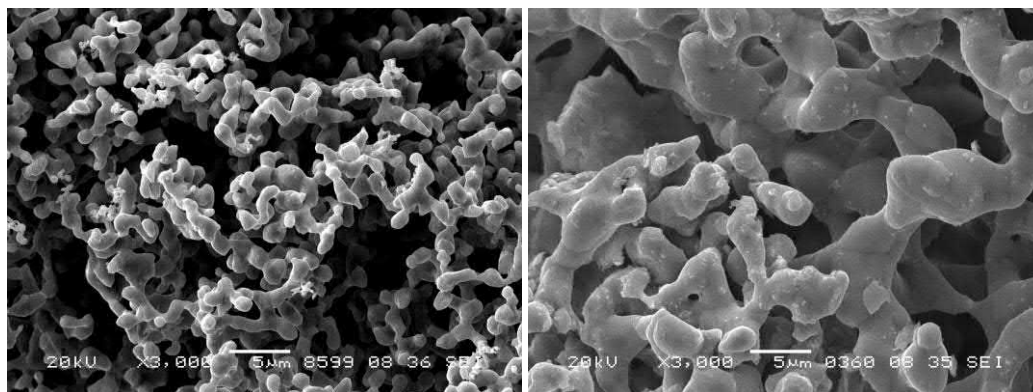


Рис. 1. Снимки СЭМ образцов модельного сплава Ni<sub>0.92</sub>Mo<sub>0.08</sub> (слева) и Ni<sub>0.90</sub>Cr<sub>0.10</sub> (справа)

В докладе также будут сопоставлены результаты исследования активности и стабильности сплавных образцов Ni-M (M = Cr, Mo), полученных двумя различными способами, в модельной реакции каталитического разложения 1,2-дихлорэтана с получением углеродного наноматериала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-19053\_мк).

#### Литература

1. D. Shimamoto, H. Muramatsu, K. Fujisawa, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, *Tanso* 2010, **244**, 153.
2. I. V. Mishakov, V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, A. L. Chuvilin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002, **76**, 361.
3. Y. I. Bauman, I. V. Mishakov, D. V. Korneev, Y. V. Shubin, A. A. Vedyagin, R. A. Buyanov, *Catal. Today* 2018, **301**, 147.
4. Y. I. Bauman, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, A. V. Rudnev, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, R. A. Buyanov, *Top. Catal.* 2017, **60**, 171.
5. Y. I. Bauman, Y. V. Shorstkaya, I. V. Mishakov, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, D. V. Korneev, V. O. Stoyanovskii, A. A. Vedyagin, *Catal. Today* 2017, **293–294**, 23.
6. Y. I. Bauman, Y. V. Rudneva, I. V. Mishakov, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, D. V. Korneev, V. O. Stoyanovskii, A. A. Vedyagin, R. A. Buyanov, *Heliyon* 2019, **5**, e02428.

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В НАНЕСЕННЫХ СУЛЬФАТЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

*Бикметова Л.И., Затолокина Е.В., Казанцев К.В., Джикия О.В.,  
Смоликов М.Д., Белый А.С.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Процесс изомеризации позволяет получать высокооктановые компоненты бензинов максимально соответствующие всем современным требованиям, предъявляемым к моторным топливам, как по экологическим так и по эксплуатационным характеристикам. Промышленные катализаторы изомеризации активны и селективны, но отличаются высокой стоимостью и сложной технологией приготовления или эксплуатации. Поэтому применение нанесенных сульфатциркониевых катализаторов может составить альтернативу, благодаря более простой технологии приготовления и снижению содержания дорогостоящих активных компонентов.

Применение для приготовления нанесенных катализаторов пропитки носителя раствором соли активного компонента позволяет исключить из схемы приготовления катализатора трудоемкую стадию осаждения и отмывания гидроксида циркония. В качестве носителя для приготовления катализатора применяют широкопористые матрицы оксида кремния и оксида алюминия разной модификации. Исследования, проведенные в нашей лаборатории показали, что более высокие каталитические свойства были достигнуты при использовании в качестве носителя оксида алюминия. В качестве предшественника активного компонента использовали раствор сульфата циркония, а платину наносили из раствора гексахлороплатиновой кислоты.

После пропитки раствором сульфата циркония носители подвергают высокотемпературной обработке при температуре 750 °С для формирования активной в реакции изомеризации тетрагональной фазы диоксида циркония. Для увеличения содержания активного компонента проводят двукратную пропитку носителя раствором сульфата циркония. При испытании полученных систем в реакции изомеризации н-гексана было показано, что выход суммы изомеров гексана на них достигает 60-80 % мас. в зависимости от различных способов модифицирования носителя и катализатора, например добавками металлов (олова, железа, марганца) на разных стадиях приготовления. Также было исследовано влияние различных модификаций оксида алюминия [1] на каталитические свойства нанесенных сульфатциркониевых катализаторов, которые показали, что не только  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к получению активных катализаторов.

Целью данной работы было исследование влияния различных факторов обработки носителя оксида алюминия на физико-химические и каталитические свойства нанесенных сульфатциркониевых катализаторов в реакции изомеризации н-гексана. В качестве таких факторов были выбраны – обработка носителя раствором щавелевой кислоты, ввод сульфата циркония в гидроксид алюминия, увеличение температуры прокаливания носителя.

В работе будут показаны результаты исследования выбранных факторов на текстурные характеристики, фазовый состав и каталитические свойства нанесенных сульфатциркониевых катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

#### Литература

1. L. I. Bikmetova, K. V. Kazantsev, E. V. Zatulokina, I. V. Muromtsev, M. D. Smolikov, A. S. Belyi, *AIP Conference Proceedings* 2019, **2143**, 020047:1-6.

# МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ГАЛЛИЯ НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ

*Бугай О.Е.<sup>1</sup>, Джикия О.В.<sup>2</sup>, Смоликов М.Д.<sup>1,2</sup>, Муромцев И.В.<sup>2</sup>, Белый А.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, Россия*

<sup>2</sup>*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Ограничение выбросов в атмосферу с целью улучшения экологической обстановки на планете стимулирует развитие процессов переработки нефти, позволяющих получать компоненты топлив с высокими эксплуатационными и экологическими характеристиками. Один из таких процессов – изомеризация *n*-парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Изомеризат является идеальным компонентом автомобильных бензинов, поскольку обладает высоким октановым числом, практически не содержит серы, ароматических углеводородов и олефинов.

Катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония на протяжении последних двух десятилетий неизменно привлекают внимание как с практической, так и с научной точек зрения. Сульфатциркониевые катализаторы сочетают в себе высокую активность, устойчивость к ядам и работают в термодинамически благоприятном интервале температур 120-180 °С. Традиционно, в качестве активного компонента в катализаторах изомеризации парафиновых углеводородов используется платина, однако палладиевые катализаторы также обладают высокой изомеризирующей способностью [1, 2]. Добавки благородных металлов обеспечивают стабильную работу кислотных матриц в реакции изомеризации. Известно, что добавки галлия оказывают влияние на каталитические свойства сульфатированного диоксида циркония: происходит увеличение конверсии *n*-бутана [3,4], *n*-гексана [5]. Влияние галлия на свойства катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония, содержащих благородные металлы, значительно меньше освещено в литературе и представляет большой интерес для изучения.

Целью данной работы было исследование активности палладиевых катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония, модифицированных добавками галлия, в реакции изомеризации *n*-гексана.

Текстурные характеристики синтезированных систем были определены методом низкотемпературной адсорбции азота. Идентификацию кристаллических фаз образцов проводили методом рентгенофазового анализа. Каталитические свойства полученных систем исследовали в реакции изомеризации *n*-гексана. Изомеризацию *n*-гексана проводили на лабораторной установке с изотермическим реактором проточного типа. Условия каталитических испытаний: P = 15 атм, H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>6</sub> = 3 моль/моль, ОСПС = 2 ч<sup>-1</sup>, T = 120-200 °С.

В работе исследованы образцы катализаторов, содержащие галлий в количестве от 0,5 до 2 мас. %. Показано, что ведение галлия в катализаторы в количестве 0,5 мас. % приводит к увеличению их селективности по выходу 2,2-диметилбутана на 6 мас. % по сравнению с немодифицированным образцом, при этом конверсия *n*-гексана возрастает с 88 до 90 %, выход изомеров – с 86 до 89 мас. %. Образец с содержанием галлия 1 мас. % по каталитическим свойствам приближается к немодифицированному образцу. Увеличение содержания галлия до 2 мас. % приводит к снижению активности и селективности исследуемых систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

## Литература

1. Г. А. Уржунцев, Г. В. Ечевский, *Катализ в промышленности* 2018, **1**, 60.
2. М. Д. Смоликов, О. В. Джикия, К. В. Казанцев, Т. В. Киреева, А. С. Белый, *Катализ в промышленности* 2018, **3**, 48.
3. С. С. Hwang, C. Y. Mou, *App. Catal.*, A 2009, **365(2)**, 173.
4. M. Signoretto, S. Melada, F. Pinna, S. Polizzi, G. Cerrato, C. Morterra, *Microp. Mesop. Mater.* 2005, **81(1–3)**, 19.
5. C. J. Cao, S. Han, C. L. Chen, N. P. Xu, C. Y. Mou, *Catal. Commun.* 2003, **4 (10)**, 511.

## НОВЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В CoMo КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

*Быкова Е.С., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С., Сайко А.В., Данилова И.Г.,  
Чесалов Ю.А., Герасимов Е.Ю.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Гидроочистка является одним из наиболее распространенных способов улучшения качества дизельного топлива. Катализаторы гидроочистки CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обычно получают путем пропитки пористого носителя раствором, содержащим активные металлы, с последующей сушкой и прокаливанием. Для обеспечения высокой активности катализатора необходимо, чтобы активный компонент (АК) был хорошо распределен по поверхности носителя. Одним из способов увеличения дисперсии АК является добавление в пропиточный раствор гликолей, например, диэтиленгликоля (ДЭГ). Поскольку в процессе гидроочистки катализатор неизбежно подвергается зауглероживанию, предполагается, что уменьшение количества углеводородных компонентов, добавляемых при приготовлении катализатора, замедлит его дезактивацию. В качестве альтернативы ДЭГ можно использовать катализаторы, модифицированные полимером, введенным на стадии пропитки носителя.

В настоящей работе катализаторы CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали из водных растворов, содержащих оксид молибдена, гидроксид кобальта, фосфорную кислоту и полимер. Для синтеза полимера в пропиточный раствор добавляли мономерный компонент – малеиновую кислоту, и полимеризующий компонент - персульфат аммония. Полимеризацию проводили на стадии пропитки носителя. Пропитанные катализаторы были высушены при 120 °С и содержали 12 мас.% Мо, 3 мас.% Со и 1 мас.% Р. Приготовленные катализаторы отличались соотношением персульфата аммония и малеиновой кислоты, в качестве катализаторов сравнения использовались катализаторы без персульфата, без малеиновой кислоты и катализаторы с ДЭГ. Результаты измерения текстурных характеристик носителя и катализаторов показали, что при пропитке носителя раствором удельная площадь поверхности, объем пор и средний диаметр пор уменьшаются пропорционально количеству введенных металлов.

Каталитическую активность в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования изучали в гидроочистке дизельного топлива с добавлением при следующих условиях: P = 38 атм, T = 320-340 °С, отношение H<sub>2</sub>/сырье = 500 Нл/л, ОСПС = 2,5 ч<sup>-1</sup>. При расчете морфологии частиц методом ПЭМВР после сульфидирования было обнаружено, что при добавлении полимера уменьшается средняя длина слоя и количество слоев в пакете, что делает активные центры катализатора более диспергированными и доступными для молекул сырья.

Показано, что катализатор с полимером, полученным при смешении персульфата аммония с малеиновой кислотой в мольном соотношении 1:2, обладает наилучшей активностью в гидроочистке среди всех образцов с малеиновой кислотой. Активность этого катализатора сопоставима с активностью образца сравнения, содержащего ДЭГ, а значит катализаторы с полимеризованными хелатирующими агентами являются перспективными для переработки дизельных топлив.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта АААА-А17-117041710077-4 для Института катализа СО РАН.

## КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МЕЛЬНИЦАХ

*Валеев К.Р.<sup>1</sup>, Тихов С.Ф.<sup>1</sup>, Минюкова Т.П.<sup>1</sup>, Черепанова С.В.<sup>1</sup>, Саланов А.Н.<sup>1</sup>,  
Яковлев И.В.<sup>1,2</sup>, Лапина О.Б.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

Реакция паровой конверсии СО является важным промышленным процессом получения водорода. Кроме того, эта реакция имеет большое значение для топливных элементов, восприимчивых к отравлению угарным газом. Для низкотемпературной паровой конверсии основными катализаторами являются Cu-Zn-Al системы [1,2]. Одной из основных проблем данных катализаторов является низкая активность катализатора на единицу объема [3]. Возможным вариантом решения этой проблемы могут выступить керамометаллические катализаторы, полученный гидротермальным окислением порошкообразных мехактивированных Cu-Al сплавов [4].

В данной работе представлено сравнение характеристик Cu-Al керамометаллов с более высоким содержанием алюминия (20 вес. %) относительно упомянутых ранее аналогичных керамометаллов, с промышленным Cu-Zn-Al катализатором ИК-4-25. Также был рассмотрен композитный катализатор, синтезированный с внедрением оксидного катализатора. Исследование характеристик этих систем проводилось различными физическими методами (РФА, ЯМР, СЭМ), каталитические испытания проводились в проточном реакторе для смеси CO:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub> = 8:42:50 при атмосферном давлении. Использовали навеску 2 г в виде фракции 0.14–0.25 мм, а также гранулы катализаторов (10 штук, цилиндры диаметром 5 мм для оксидного катализатора и призмы 3,2x3,2 мм для керамометалла одинаковой высоты – 5 мм). Активность определяли по конверсии СО и константе скорости, оцененной по модели реактора идеального вытеснения.

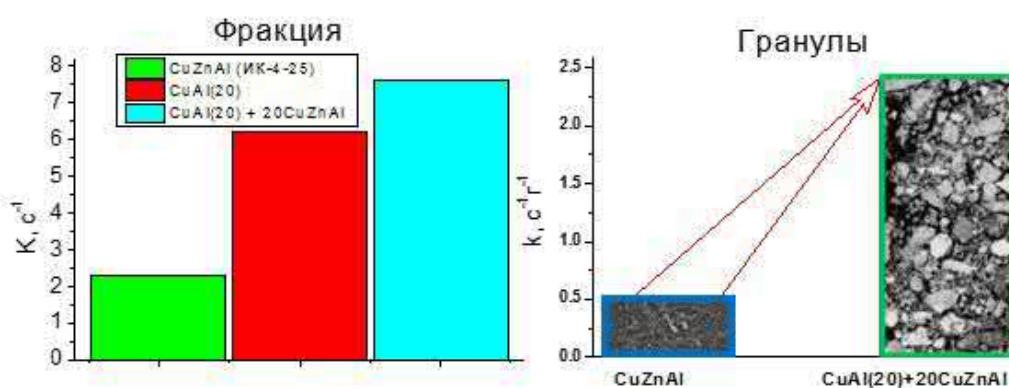
По данным СЭМ CuZnAl катализатор имеет однородную микроструктуру и не имеет макропор. По данным РФА в оксидном катализаторе наблюдается фаза тенорита, а также следовые количества фазы оксида цинка. Однако в спектре <sup>27</sup>Al ЯМР наблюдается широкий пик, характерный для оксида алюминия и, предположительно, фазы со структурой шпинели.

Микроструктура CuAl(20) керамометалла представляет собой металлические ядра, окруженные оксидной оболочкой, а также наблюдаются макропоры размером от 1 до 10 мкм. По данным РФА в состав металлических ядер входят твердый раствор алюминия в меди и интерметаллид Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Оксидная оболочка представляет собой фазу тенорита. Кроме этих фаз, по данным ЯМР также наблюдаются фазы интерметаллида Al<sub>2</sub>Cu и оксида алюминия.

Из смеси, содержащей 20 вес. % порошкообразного оксидного катализатора и порошкообразного Cu-Al сплава, использованного для синтеза CuAl керамометаллов, был синтезирован композитный катализатор (CuAl(20)+20CuZnAl). Микроструктура композита представляет собой комбинацию элементов, характерных для керамометаллов, с дополнительными включениями частиц 10-100 мкм неправильной формы, представляющих собой частицы оксидного катализатора. Рентгенограмма и спектр ЯМР этого катализатора представляет собой суперпозицию пиков, характерных для обоих представленных выше катализаторов.



В реакции паровой конверсии для фракции было обнаружено, что керамометалл имеет более высокую активность, чем оксидный катализатор (Рис.1). Ранее керамометалл с меньшим содержанием алюминия наоборот  $\text{CuAl}(13)$ , имел меньшую активность для фракции [4]. Большая активность керамометалла  $\text{CuAl}(20)$  обусловлена большей удельной поверхностью и, возможно, большей концентрацией высокоактивных  $\text{Cu}$  кластеров. Это предположение подтверждается данными ЯМР, согласно которым исследуемый керамометалл содержит большее количество интерметаллида в приповерхностном слое. Для композитного катализатора  $\text{CuAl}(20)\text{-}20\text{CuZnAl}$  наблюдали неаддитивное увеличение активности по сравнению с отдельными компонентами (Рис.1). Наиболее вероятной причиной этого является выщелачивание цинка из оксидной компоненты и его перенос в оксидную оболочку керамометалла в процессе гидротермальной обработки исходных порошков. В гранулированном виде композитный катализатор также оказался значительно более активным, чем оксидный и (Рис. 1 справа), несмотря на меньшую массу и меньший объем гранул. Показано, что различие в активности лишь отчасти связано с формой частиц, поскольку отношение геометрической поверхности к объему у призматических гранул на  $\sim 20\%$  больше у композита. Высказано предположение, что наличие макропор у композита снижает внутридиффузионное торможение по сравнению с гранулами оксида (Рис. 1 справа).



**Рис. 1.** Активности различных катализаторов в паровой конверсии  $\text{CO}$  при  $210^\circ\text{C}$  для фракции (слева) и для гранул (справа). На правом рисунке представлены фрагменты микроструктуры оксидного и композитного катализатора.

Таким образом было показано, что на активность керамометаллического композитного катализатора значительно превышает активность оксидного катализатора. Обсуждены возможные причины данного явления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ (проект № АААА-А17-117041110045-9)

#### Литература

1. P. Kowalik et al. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2014. Vol. **392**. P. 127–133.
2. R. T. Figueiredo, H. M. C. Andrade, J. L. G. Fierro *J. Mol. Catal. A Chem.* 2010. Vol. **318**, № 1–2. P. 15–20.
3. N. A. Baronskaya et al. / *Russ. Chem. Rev.* 2010. Vol. **79**, № 11. P. 1027–1046.
4. S. F. Tikhov et al. *RSC Adv.* 2017. Vol. **7**, № 67. P. 42443–42454.

## ОБРАБОТКА В СУБ- И СВЕРКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Васютин П.Р.<sup>1</sup>, Лагунова Е.А.<sup>2</sup>, Гордиенко Ю.А.<sup>2</sup>, Ивакин Ю.Д.<sup>3</sup>, Синева М.Ю.<sup>2</sup>*

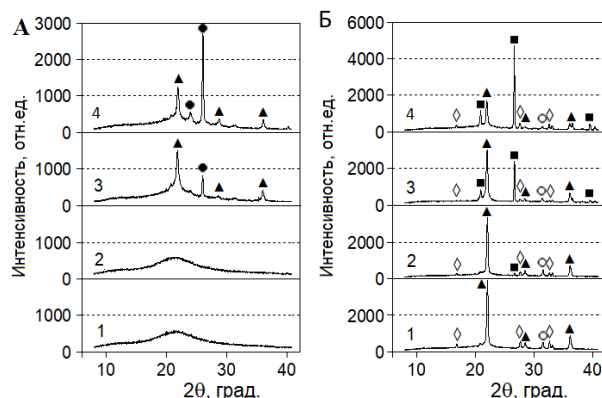
<sup>1</sup>*РТУ МИРЭА, пр. Вернадского, 78, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ФИЦ ХФ РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет, Химический факультет,  
ул. Ленинские горы, 1, Москва, Россия*

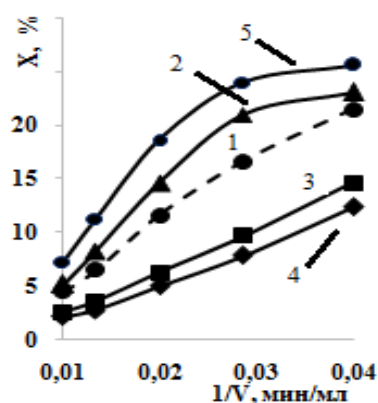
Обработка материалов в среде водных флюидов при температурах выше 100 °С и повышенных давлениях является известным способом модифицирования морфологии и адсорбционных свойств пористых материалов. В тоже время, это один из наиболее перспективных методов получения кристаллических оксидных материалов, в том числе их метастабильных форм, традиционный термический синтез которых невозможен [1]. В данной работе рассмотрено влияние обработки водным флюидом на различных этапах формирования сложных оксидных систем NaWMn/SiO<sub>2</sub> и La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их структуру, морфологию и каталитические свойства в процессе окислительной конденсации метана (ОКМ) – превращения в высшие углеводороды в присутствии O<sub>2</sub>.

Сложный оксид NaWMn/SiO<sub>2</sub> является наиболее эффективным катализатором ОКМ [2,3]. При этом зависимость его каталитических свойств от структуры носителя (SiO<sub>2</sub>) и взаимодействия с ним нанесенных компонентов остается недостаточно изученной. Уникальность метода обработки в водном флюиде заключается в возможности варьировать как фазовый состав SiO<sub>2</sub>, так и его морфологию [4]. В качестве объекта изучения был выбран силикагель (Aldrich Davisil grade 646, S<sub>уд. пов.</sub> = 250 м<sup>2</sup>/г). Путем варьирования продолжительности и условий обработки (температура, плотность флюида) на его основе были приготовлены образцы, отличающиеся фазовым составом (см. рис. 1А) и морфологией. Изменение фазового состава силикагеля сопровождалось резким снижением удельной поверхности (до 1 м<sup>2</sup>/г), ростом глобул SiO<sub>2</sub> и характерного размера пор (по данным сканирующей электронной микроскопии).



**Рис. 1.** Дифрактограммы исходного силикагеля (1), силикагелей, обработанных водным флюидом возрастающей плотности (2-4) (А) при 380°С, и катализаторов NaWMn/SiO<sub>2</sub>, приготовленных на их основе (Б)

▲ – кристобалит, ● – кинтит, ■ – кварц,  
◇ – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>;  
○ – Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 2.** Зависимости конверсии метана от обратной объемной скорости подачи реакционной смеси при 860°С:

(1–4) – катализаторы на основе образцов носителя, прошедших предварительную обработку в водных флюидах различной плотности; (5) – катализатор, прошедший предварительную обработку в паротермальных условиях.

На дифрактограммах катализаторов, приготовленных на основе полученных носителей, основной фазой является кристобалит. Рефлексы, соответствующих фазе китита, не наблюдаются, но появляются рефлексы кварца, интенсивность которых растёт симбатно с интенсивностью рефлексов китита в соответствующих носителях (рис.1Б). Кроме того, отмечается различие в распределении частиц активных компонентов на глобулах  $\text{SiO}_2$ , образованных различными кристаллическими фазами оксида кремния. Вероятно, это является одной из причин снижения активности катализаторов, приготовленных на основе кристаллизованного силикагеля (рис. 2).

Если образец  $\text{NaWMn/SiO}_2$  сразу после нанесения активных компонентов на силикагель проходит паротермальную обработку в мягких условиях ( $340^\circ\text{C}$ ), в которых не происходит кристаллизации носителя, после высокотемпературной обработки он не отличается по фазовому составу от катализатора, не прошедшего обработку водным флюидом. При этом активность такой системы (рис. 2, образец 5) оказывается выше, чем у лучшего катализатора, полученного на основе носителя, прошедшего обработку в водном флюиде. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения взаимодействия компонентов активной фазы с аморфным и кристаллическим кремнезёмом.

Иной эффект воздействия водного флюида наблюдается в случае систем, содержащих оксид лантана, нанесенный на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Образцы носителя получали прокаливанием коммерческих образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  производства компаний Sorbis Group (Ss) и Sasol (Sl). Они отличаются величиной удельной поверхности и морфологией: образец  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ss}$  ( $9\text{ м}^2/\text{г}$ ) представляет собой хаотично упакованные агломераты кристаллических пластинок, образец  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sl}$  ( $5\text{ м}^2/\text{г}$ ) имеет глобулярную структуру. Фазовый состав лантан-содержащих катализаторов, полученных методом нанесения раствора нитрата лантана по влагоемкости и прокаливанием при  $900^\circ\text{C}$ , различается. В случае носителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ss}$ , образуется фаза  $\text{LaAlO}_3$ , а при нанесении на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sl}$  – фаза  $\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ , что возможно связано с морфологическими особенностями носителя, определяющими возможность проникновения ионов лантана к его поверхности. При обработке в водном флюиде при  $400^\circ\text{C}$ , качественный фазовый состав системы  $\text{La/Al}_2\text{O}_3\text{-Ss}$  не меняется. В тех же условиях система  $\text{La/Al}_2\text{O}_3\text{-Sl}$  преимущественно содержит  $\text{La}_2\text{O}_3$ , а алюминаты не образуются. Обработка предшественников в водном флюиде приводит к снижению селективности катализаторов в процессе ОКМ. Обсуждается возможный механизм фазообразования при обработке систем  $\text{La-Al-Ox}$  в водных флюидах.

Таким образом, в работе показано, что обработка в среде водного флюида на различных этапах получения сложных оксидных катализаторов позволяет варьировать их структурные характеристики и, как результат, их каталитические свойства. Отмечено, что под действием водного флюида возможно формирование структур, образование которых не происходит в условиях термической обработки на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-29-06055).

#### Литература

1. А. А. Галкин, В. В. Лунин. *Успехи Химии*, 2005, **74**, 24.
2. S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomäcker. *Applied Catalysis A: General*. 2012, **425–426**, 53.
3. K. Daniyal, S. Sourav, J. Baltrusaitis, I. Wachs. *ACS Catalysis*, 2019, **9** (7), 5912.
4. М. Ю. Синева, Ю. Д. Ивакин, Д. П. Шашкин, и др. *СКФ-ТП*, 2019, **14**, 45.

## ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

*Трегубенко В.Ю., Веретельников К.В., Белый А.С.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Нефтепереработка предъявляет современные требования к процессу и катализаторам риформинга [1]:

- увеличение межрегенерационного пробега катализаторов риформинга на установках со стационарным слоем катализатора до 4-5 лет при работе в «жестком» режиме с получением риформата с ИОЧ 97-99 пунктов.

- увеличение выхода риформата на действующих установках со стационарным слоем катализатора до 90-92% за счет снижения коксуемости катализатора и понижения давления.

- повышение эффективности установок риформинга бензиновых фракций по технологии с движущимся слоем и непрерывной регенерацией катализатора (НРК) за счет повышения селективности, стабильности и прочностных свойств катализаторов.

Использование биметаллической Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> системы позволяет вести процесс риформинга в более жестких условиях, ввиду повышенной устойчивости катализатора к дезактивации. При сравнении стабильности ряда би- и полиметаллических катализаторов риформинга, было обнаружено, что добавление Ge (или Sn) к катализаторам Pt, Ir или Pt-Ir способствует диспергированию активного металла [2, 3]. Этот геометрический эффект улучшает селективность катализатора и повышает его устойчивость к дезактивации. Высокоактивные системы очень часто имеют низкую стабильность (сохранение активности на протяжении периода эксплуатации).

Таким образом, актуальность работы обусловлена разработкой отечественного высокостабильного катализатора на основе Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталитической системы для риформинга бензиновых фракций.

Цель работы состояла в синтезе и исследовании физико-химических и каталитических свойств высокостабильного катализатора риформинга.

Используемый в работе носитель представлял собой оксид алюминия сферической формы (Sasol). Катализаторы содержали 0.25-0.30 % мас. Pt, 0.2 % мас. Sn и металл III группы периодической системы. Катализаторы прокаливали в токе воздуха при 500 °С в течение 1 ч, восстанавливали в среде водорода при 500 °С в течение 1 ч. В качестве образцов сравнения были выбраны моно- и биметаллические системы, нанесенные на оксид алюминия, а также промышленный образец катализатора риформинга.

В работе варьировали стадию введения и количество промотирующей добавки от 0.1 до 0.3 % мас.

Риформинг н-гептана проводили при давлении 0.44 МПа, температурах 460, 480, 500 и 520 °С, ОСПС = 3 ч<sup>-1</sup>, соотношении водород/сырье = 3:1 (моль).

Интегральным критерием активности в целевой реакции является величина удельной производительности (УП, г толуола/(гКат·ч)) при температуре 490 °С (усредненная в диапазоне температур 460-520 °С). Селективность ароматизации S<sub>A</sub> определяли как отношение константы скорости реакции ароматизации к суммарной константе скорости превращения н-С<sub>7</sub>. Стабильность оценивали как константу дезактивации K<sub>д</sub>, рассчитанную по изменению величины УП в процессе длительных

испытаний при 520 °С. Коэффициент эффективности рассчитывали как  $K_{эфф.} = УП_{ср.} \cdot S_A \cdot K_d$ .

Стабильность Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> системы в присутствии третьего металла увеличивается (табл. 1). Более высокая стабильность модифицированного катализатора может быть связана как со снижением кислотности катализатора при введении металлической добавки, следствием является меньшая скорость закоксовывания катализатора, так и с высокой долей заряженных форм платины в триметаллическом катализаторе, что свидетельствует о влиянии металлического промотора на состояние платины в направлении снижения интенсивности реакций, идущих через прочносвязанные переходные состояния (крекинг, коксообразование).

**Таблица 1.** Основные каталитические показатели

Катализатор	УП <sub>ср.</sub>	S <sub>A</sub>	K <sub>d</sub>	K <sub>эфф.</sub>
0.25 Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.41	0.54	0.79	0.60
0.25 Pt/0.2 Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	0.61	0.93	1.01
0.25Pt-M*/0.2 Sn-Al	1.78	0.58	0.99	1.02

\*M- металлический промотор

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

#### Литература

1. Д. И. Кирьянов, М. Д. Смоликов, Д. В. Голинский, Е. А. Белопухов, Е. В. Затолокина, И. Е. Удрас, А. С. Белый, *Рос. Хим. Журн.* 2018, **LXII**, 12-23.
2. W. S. Baird US Patent No. 5, 269, 907 (14 December 1993).
3. C. T. Kresge US Patent No. 4, 493, 764 (15 January 1985).

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА Zn-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА ТИПА MFI

*Восмериков А.А.<sup>1</sup>, Восмерикова Л.Н.<sup>1</sup>, Данилова И.Г.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Цинксодержащие цеолиты являются эффективными катализаторами процесса ароматизации низкомолекулярных парафинов [1-3]. Кроме того, использование цинка в качестве добавки к цеолитному катализатору перспективно вследствие его относительно невысокой стоимости и доступности. Как правило, Zn-содержащие катализаторы готовят ионным обменом или пропиткой водородной формы цеолита типа ZSM-5 водным раствором соли цинка. Для улучшения свойств цеолитов перспективным также является метод введения катионов металла в их каркас на стадии гидротермального синтеза. Полученные элементоалюмосиликаты отличаются от немодифицированных цеолитов по физико-химическим свойствам, которые напрямую связаны со структурой каркасного алюмосиликата. Основные подходы и стадии синтеза алюмосиликатов и элементоалюмосиликатов схожи. Исходные реакционные смеси в обоих случаях содержат источник кремния, растворы щелочи и соли полизарядного катиона. При получении элементоалюмосиликатов со структурой цеолитов типа пентасил или ZSM в исходную реакционную смесь вводят также органические поверхностно-активные соединения – четвертичные аммонийные основания, полиамины, аминспирты, спирты и др.

Цель данной работы – исследование влияния природы темплата, используемого при синтезе цинксодержащих цеолитов, на их физико-химические и каталитические свойства в процессе ароматизации пропана.

Методом гидротермальной кристаллизации путем частичной замены алюминия на цинк приготовлен цинксодержащий цеолит структурного типа MFI ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} = 40$ , содержание ZnO в реакционной смеси составляло 0,82 % мас., а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,09 % мас.). В качестве источника кремния использовали жидкое стекло следующего химического состава: 7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 19 %  $\text{SiO}_2$ , 74 %  $\text{H}_2\text{O}$ , источниками оксидов алюминия и цинка служили растворы их азотнокислых солей, в качестве темплата были выбраны гексаметилендиамин (ГМДА) и бутанол.

На основании структурно-морфологического исследования цинкалюмосиликатов установлено, что использование при синтезе структурообразователей разного типа приводит к образованию частиц различной морфологии. Методом EDX показана неоднородность распределения цинка как по частице, так и в пределах объема одной частицы в образце Zn-AC(бутанол), в то время как в образце Zn-AC(ГМДА) распределение металла по объему цеолитного катализатора практически однородно, что обусловлено морфологией образующихся кристаллов.

Исследования физико-химических свойств цинкалюмосиликатов показали, что использование при синтезе в качестве темплата ГМДА приводит к преимущественному образованию субнанометрических кластеров ZnO внутри цеолитных каналов, в то время как для образца Zn-AC(бутанол) характерно образование небольшого количества макрокристаллического ZnO на внешней поверхности кристаллов цеолита. Цеолит Zn-AC(ГМДА) характеризуется наименьшим количеством «структурных» гидроксильных групп (Si – O (H) –Al) и наибольшим содержанием силанольных групп, что

соответствует максимальному отношению Si/Al. Цеолит Zn-AC(бутанол) характеризуется максимальным содержанием экстракаркасных групп Al–OH.

Методом программированной термодесорбции аммиака установлено, что цинкалюмосиликаты имеют два типа кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре: слабокислотные с температурой максимума пика  $T_{\text{макс.}} = 215-235$  °С и сильнокислотные с  $T_{\text{макс.}} = 445-460$  °С. Использование при синтезе цинкалюмосиликата в качестве темплата ГМДА приводит к образованию цеолита с меньшей силой и концентрацией слабых кислотных центров. Цеолит, полученный с бутанолом, содержит наибольшее количество кислотных центров, их суммарная концентрация составляет 1401 мкмоль/г, что в ~1,5 раза больше, чем для цеолита, синтезированного с ГМДА. Кроме того, этот цеолит обладает и наибольшей силой кислотных центров обоих типов.

Проведенные каталитические исследования показали, что по общей и ароматизирующей активности в процессе превращения пропана катализаторы существенно отличаются друг от друга. Наибольшую ароматизирующую активность проявляет цеолит, полученный с использованием ГМДА, что связано с особенностями распределения и состояния Zn в цеолите и его кислотными свойствами. Катализатор Zn-AC(бутанол) характеризуется более низкой активностью в исследуемом интервале температур. С ростом температуры процесса от 450 до 550 °С наблюдается плавное увеличение конверсии пропана, а при 550 °С она достигает 75 %, что на 22 % ниже, чем для образца Zn-AC(ГМДА). При дальнейшем повышении температуры процесса до 600 °С активность катализатора снижается практически до его первоначальной активности при 450 °С, что свидетельствует о быстрой дезактивации данного образца. В образующихся на катализаторе Zn-AC(бутанол) продуктах содержится значительное количество низших олефинов  $C_2-C_4$ , их селективность образования при 600 °С достигает 47,2 %. Выход ароматических углеводородов на нем при температуре реакции 550 °С составляет всего 29,9 %.

Результаты исследований состава образующихся в процессе превращения пропана на образцах Zn(H)MFI жидких продуктов показали, что основными из них являются бензол, толуол, алкилбензолы  $C_8-C_{10}$ , а также высокомолекулярные ароматические соединения, включая нафталин и его производные. На цеолите, синтезированном с бутанолом, образуется больше моноароматических углеводородов (бензол, толуол), алкилбензолов  $C_{8+}$  и меньше нафталина и алкилнафталинов, чем на Zn-AC(ГМДА).

Таким образом, полученные результаты показывают, что использование при синтезе цинкалюмосиликатов разных органических темплатов приводит к получению цеолитов, отличающихся физико-химическими свойствами, что, в конечном итоге, влияет на их активность и селективность в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. При использовании в синтезе цинкалюмосиликата в качестве структурообразователя гексаметилендиамина повышается ароматизирующая активность, а бутанола – увеличивается дегидрирующая функция катализатора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90052.

#### Литература

1. K. Frey, L.M. Lubango, M.S. Scurrrell, L. Gucci, *Mechanisms and Catalysis* 2011, **104**, 303-309.
2. А. Л. Лapidус, А. А. Дергачев *Газохимия*, 2008, 16.
3. Sami M. T. Almutairi, Brahim Mezari, Pieter C. M. M. Magusin, Evgeny A. Pidko, and Emiel J. M. Hensen, *ACS Catalysis* 2012, **2**, 71-83.

## ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОГО Me, Mg-Al ОКСИДА В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СОВМЕСТНЫЙ КРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛОМ

*Гайфуллина Э.В., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

При использовании растительных масел в качестве компонента сырья каталитического крекинга необходимо учитывать особенности их строения. Так, в условиях крекинга в результате термического разложения исходные триглицериды масла превращаются в различные кислородсодержащие соединения. Далее полученные продукты вовлекаются либо в реакцию декарбоксилирования, либо в реакцию декарбонилирования [1]. Реакция декарбоксилирования является предпочтительной, т.к. в результате ее протекания образуется диоксид углерод, который в отличие от монооксида углерода не представляет угрозы для окружающей среды. В связи с этим возникает необходимость в процессе крекинга растительных масел контролировать направление протекания процесса деоксигенации. Соединения, обладающие слабоосновными свойствами, могут катализировать реакцию декарбоксилирования [2]. Таким требованиям соответствуют смешанные Me, Mg-Al оксиды.

В ходе работы были приготовлены образцы катализаторов, в состав которых входили смешанные оксиды. Характеристики удельной поверхности смешанных оксидов определялись из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота. При помощи температурно-программируемой десорбции аммиака оценивались кислотные свойства. Фазовый состав смешанных Me, Mg-Al оксидов определялся при помощи рентгенофазового анализа. Каталитические испытания проводились на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 450 °С и весовым соотношением катализатор: сырье 4,0. В качестве сырья использовалась смесь гидроочищенного вакуумного газойля и подсолнечного масла. Соотношение нефтяного и растительного компонентов в модельной смеси составляло 90/10 мас. % / мас. % соответственно.

Результаты каталитических испытаний показывают, что введение в состав катализатора крекинга смешанного оксида ведет к снижению конверсии смесевое сырье. Такие изменения в значениях конверсии обусловлены изменениями фазового состава при повышении мольного соотношения магния к алюминию в смешанных оксидах, а, следовательно, и изменениями их кислотных свойств. Так смешанный оксид с максимальным содержанием магния имеет структуру MgO. Данный образец имеет минимальную концентрацию кислотных центров. При этом практически все катионы алюминия октаэдрически координированы, а катион алюминия является менее сильной кислотой Льюиса в октаэдрической координации, чем в тетраэдрической.

С ростом мольного соотношения магния к алюминию в смешанных оксидах одновременно со снижением конверсии наблюдается уменьшение выхода бензиновой фракции. Кроме того, в ходе работы определено, что введение в состав катализатора смешанных Mg-Al оксидов способствует увеличению выхода олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>. Для данных образцов также отмечается увеличение содержания олефинов в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях.

На рис. 1 приведены данные о распределении неорганических продуктов при превращении смесевое сырье. Как видно из данных с повышением мольного



соотношения магния к алюминию усиливается вклад реакции декарбонирования, о чем свидетельствует повышение содержания в продуктах диоксида углерода. Вероятно, это обусловлено изменениями в фазовом составе смешанных Mg-Al оксидов. Так согласно данным рентгенофазового анализа в смешанных оксидах с молярным соотношением 1,90 : 1 и выше в составе начинает преобладать оксид магния, что в свою очередь ведет к усилению основных свойств. При этом слабые основания, и в частности гидротальциты с высоким содержанием MgO, катализируют реакцию декарбонирования. Таким образом, варьируя молярное соотношение Mg:Al в смешанных оксидах, можно контролировать направление протекания процесса деоксигенации.

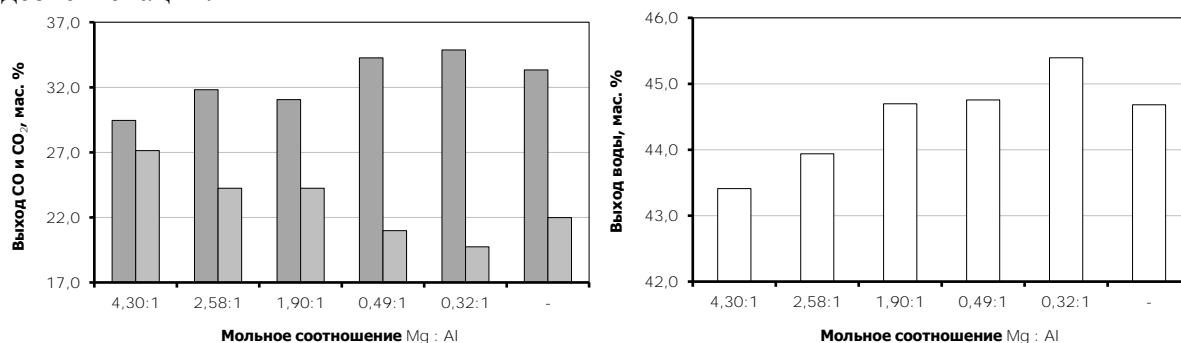


Рис. 1. Распределение неорганических продуктов: CO (■); CO<sub>2</sub> (■); H<sub>2</sub>O (□).

Присутствие дополнительного металла в составе смешанного оксида может существенно повлиять на распределение продуктов крекинга смесового сырья. Для изучения такого эффекта были приготовлены гидротальциты, в которых часть катионов магния замещены катионами меди, кобальта, цинка и церия. При помощи температурно-программируемой десорбции аммиака установлено, что введение металла способствует повышению кислотных свойств смешанных оксидов по сравнению с базовым смешанным Mg-Al оксидом.

В ходе каталитических испытаний определено, что для катализаторов, содержащих смешанные оксиды, модифицированные катионами Zn и Co, наблюдается повышение конверсии относительно образца катализатора с базовым смешанным оксидом. Кроме того, для данных образцов отмечается увеличение выхода бензиновой фракции и относительно небольшое снижение суммарного выхода пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций. При этом стоит отметить относительно низкие значения выхода олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> из-за высокой активности реакций переноса водорода и повышение образования коксовых отложений на катализаторах. Для образцов катализаторов, содержащих смешанные оксиды, модифицированные катионами Cu, отмечается снижение конверсии смесового сырья, а также выходов бензина, ППФ и ББФ. Данный эффект связан с отравляющим действием оксида меди на цеолит Y.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

#### Литература

1. J. G. Immer, M. J. Kelly, H. H. Lamb, *Applied Catalysis A: General* 2010, **375**, 134.
2. J.-G. Na, B. E. Yi, J. N. Kim, K. B. Yi, S.-Y. Park, J.-H. Park, J.-N. Kim, C. H. Ko *Catalysis Today* 2010, **156**, 44.

## ОПТИМИЗИРОВАННЫЙ МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

*Глазов Н.А.<sup>1,2</sup>, Дик П.П.<sup>1</sup>, Загоруйко А.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

Моделирование процессов нефтепереработки с каждым днём становится всё более важным, ввиду утяжеления сырья и ужесточения требований к качеству продуктов. Сравнительно новым подходом к этой задаче являются применение детальных кинетических моделей, для которых необходим молекулярный состав сырья. Аналитические методы на сегодняшний день не способны установить состав в тяжёлых нефтяных фракциях, поэтому необходимо иной путь его получения. Таким способом может являться молекулярная реконструкция. Это общее название для ряда методов, генерируемых дискретный набор молекул на основе достаточно ограниченного набора данных. Результирующая смесь, конечно, не является “настоящим” составом, но хорошо его имитирует. Основным методом реконструкции тяжёлых фракций является двухступенчатый метод Стохастическая реконструкция-Реконструкция максимизацией энтропии. Этот метод состоит из двух последовательно применяемых методов, которые дополняют друг друга.

Стохастическая реконструкция рассматривает молекулы в составе смеси, как набор структурных атрибутов (например: длина углеводородной цепи, количество бензольных колец). Центральным предположением является то, что структурные атрибуты в фракциях могут быть описаны с использованием статистических распределений. Существует ряд работ, демонстрирующих адекватность такого упрощения.

Реконструкция максимизацией энтропии позволяет уточнить концентрации в смеси, получаемой на стадии стохастической реконструкции. Этот метод ищет наиболее равномерное по концентрациям решение, удовлетворяющее всем ограничениям.

На первом шаге стохастической реконструкции выбираются важные структурные атрибуты и виды распределений, которым они подчиняются. Обычно это дискретное или гамма-распределение. Для получения молекул, а точнее набора структурных атрибутов, последовательно генерируются значения из выбранных распределений. Свойства полученной молекулы оценивают методами групповых вкладов. Создав достаточно большое (обычно 5 000 - 50 000) количество молекул, можно рассчитать свойства эквимольной смеси.

Собрав результаты различных методов анализа, появляется возможность оценить параметры распределений в ходе минимизации отклонений расчётных и измеренных свойств. Однако, процесс оптимизации выдаст значения для параметров, даже если эти параметры невозможно оценить исходя из имеющихся аналитических данных.

Малоисследованным остаётся вопрос влияния методов анализа на параметры распределений разных структурных атрибутов.

Для решения этого вопроса была предложена процедура, основанная на статистической проверке гипотез, позволяющая определить взаимное влияние методов анализов и структурных атрибутов.

Используя данную процедуру на схемы распределений из [1], было установлено, что основным источником информации о дисперсии распределений являются данные о

фракционного состава. Плотность, как и групповой и элементный составы позволяют оценить средние значения большинства структурных атрибутов. Корректное различение структурных изомеров в смеси возможно лишь при наличии данных, получаемых из ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Более того, было установлено, что одни и те же методы анализа могут иметь разную информативность при разных значениях параметров распределений.

Учёт аналитических данных был бы не полон, без рассмотрения погрешности выполненных измерений. Для реконструкции максимизацией энтропии уже существует способ учета метрологических характеристик анализов [2], но не для стохастической реконструкции.

Для учёта погрешности методов на стадии стохастической реконструкции была выбрана минимизируемая функция, представляющая собой взвешенную сумму абсолютных отклонений расчётных и измеренных значений. Весовые коэффициенты обратны воспроизводимости методов. Таким образом минимизируется отклонение свойств в масштабе воспроизводимости методов.

Реконструкция образца вакуумного газойля с применением такой функции позволила получить состав, все известные свойства которого лежат в доверительном интервале.

Параметр	Измеренное значение	Расчётные значения	R (95%)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.9063	0.9054	0.0015
Элементный состав:			
- С, % масс.	86.3	86.7	2.4
- Н, % масс.	12.0	12.0	0.8
- N, ppm	922	923	245
- S, ppm	7699	7727	330
Групповой состав:			
- Парафиновые углеводы, % масс.	62.3	63.8	3.4
- Нафтеновые углеводы, % масс.	19.4	19.4	3.6
- Ареновые углеводы, % масс.	18.3	16.9	1.7
Фракционный состав:			
- Т (5% отгона), °С	341	341	5
- Т (10% отгона), °С	361	361	4
- Т (50% отгона), °С	433	433	3
- Т (90% отгона), °С	512	512	3
- Т (95% отгона), °С	531	530	5

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710076-7).

#### Литература

1. A. Alvarez-Majmutov, R. Gieleciak, J. Chen, *Energy & Fuels* 2015, Vol. **29**, № 12. 7931.
2. D. Hudebine, J. J. Verstraete, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d'IFP Energies Nouv.* 2011, Vol. **66**. № 3. 437.1.

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ Pd-Ag/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭТИЛЕН

*Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Шляпин Д.А.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Получение этилена является актуальной задачей, поскольку это соединение выступает исходным сырьём в нефтехимических процессах полимеризации, а также используется для получения различных промышленных продуктов, таких как ацетальдегид, оксид этилена, уксусная кислота и другие. Процесс гидрирования ацетилена в этилен может быть использован как для очистки этилена от примеси  $C_2H_2$ , который образуется на стадии пиролиза нефтяного сырья при получении этилена, так и для прямого получения этилена из  $C_2H_2$  [1]. Промышленные катализаторы указанных процессов представляют собой биметаллические композиции палладия с серебром, нанесенные на оксид алюминия. Вместе с тем, известно, что оксид алюминия содержит кислотные центры, которые способствуют протеканию побочных процессов олигомеризации ацетилена [2]. Углеродные материалы типа Сибунит, напротив, лишены этого недостатка и выступают перспективными носителями катализаторов гидрирования [3, 4]. Из научной и патентной литературы известно, что высокая селективность Pd-Ag катализаторов достигается за счёт формирования биметаллических Pd-Ag центров, поэтому при синтезе образцов необходимо использовать подходы, позволяющие повысить эффективность взаимодействия палладия и серебра. В данной работе в качестве такого подхода применяли подбор продолжительности выдерживания Pd-Ag/Сибунит катализаторов в восстановительной среде при различных температурах. Образцы получали методом пропитки носителя по влагеёмкости совместным водным раствором  $Pd(NO_3)_2$  и  $AgNO_3$  с последующей сушкой на воздухе (24 часа) и обработкой в  $H_2$  в интервале температур от 300 до 500 °С при варьировании длительности термообработки от 1 до 20 часов. Содержание палладия и модификатора в образцах составляло 0.5 мас. %. Каталитические испытания проводили в проточном режиме, в потоке газовой смеси, содержащей 4 об. %  $C_2H_2$  в водороде при 25-95 °С.

Ранее мы упоминали о возможности регулирования свойств биметаллических катализаторов путём выбора температуры обработки в восстановительной среде [3]. В данной работе с применением РФА СИ показано, что при  $T = 300$  °С в Pd-Ag/Сибунит системе начинают формироваться биметаллические центры. В ходе каталитических испытаний в реакции гидрирования ацетилена ( $T_{реакции} = 25$  °С) выявили, что модифицирование в этом случае практически не влияет на степень превращения ацетилена, но при этом способствует увеличению селективности процесса ( $S_{C_2H_4}$ ) относительно Pd/Сибунит. Так, если селективность образования этилена на Pd/Сибунит составляет 53%, то на модифицированном катализаторе, восстановленном в течение 1 часа, этот параметр возрастает до 61 %. Увеличение продолжительности восстановления до 5 часов сопровождается дополнительным ростом селективности до 67 %, а дальнейшее его увеличение (до 20 часов) практически не влияет на избирательность процесса.

Также с применением РФА и EXAFS найдено, что восстановление образцов в  $H_2$  при 400-500 °С сопровождается формированием биметаллических наночастиц, которые проявляют высокую селективность по этилену на уровне 77-78 %. Увеличение

длительности термообработки от 1 до 5 часов в случае образцов, синтезированных при 400 °С, способствует некоторому снижению степени превращения ацетилена и увеличению селективности от 73 до 78 %, что связано (по данным результатов анализа катализаторов методом EXAFS) с повышением вероятности контакта между палладием и серебром с образованием высокоселективных биметаллических наночастиц. Дополнительное увеличение времени восстановления до 20 часов не приводит к значимым изменениям каталитических свойств.

Для катализаторов, восстановленных в H<sub>2</sub> при 500 °С продолжительность восстановления в H<sub>2</sub> практически не оказывает влияния на селективность реакции, но сопровождается уменьшением степени превращения ацетилена. Причина такого поведения образцов по данным ПЭМ может быть связана с изменением дисперсности активного компонента вследствие спекания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450096-8). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП "Национальный центр исследования катализаторов" Института катализа СО РАН, а также НИЦ «Курчатовский институт».

#### Литература

1. A. Borodziński, G. Bond, *Catalysis Reviews* 2006, **48**, 91-144.
2. M. Gurrath, T. Kuretzky, H. P. Boehm, L. B. Okhlopko, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, *Carbon*, 2000, **38**, 1241.
3. D. V. Glyzdova, E. V. Khranov, N. S. Smirnova, I. P. Prosvirin, A. V. Bukhtiyarov, M. V. Trenikhin, T. I. Gulyaeva, A. A. Vedyagin, D. A. Shlyapin, A. V. Lavrenov, *Appl. Surf. Sci.* 2019, **483**, 730.
4. D. V. Glyzdova, A. A. Vedyagin, A. M. Tsapina, V. V. Kaichev, A. L. Trigub, M. V. Trenikhin, D. A. Shlyapin, P. G. Tsyrunnikov, A. V. Lavrenov, *Appl. Catal. A*, 2018, **563**, 18.

## СТРУКТУРИРОВАННЫЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ УГОЛЬНЫХ ТЭЦ

*Голяшова К.Е., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Защита атмосферного воздуха от выбросов частиц золы с дымовыми газами угольных ТЭЦ – актуальная экологическая задача. Обычно для удаления частиц летучей золы используются электрофилтры (ЭФ). Негативное влияние на эффективность работы электрофилтров оказывают частицы золы с высоким удельным электрическим сопротивлением.

Для повышения эффективности работы ЭФ можно предложить технологию кондиционирования дымовых газов. Технология кондиционирования заключается во введении малых количеств триоксида серы в газовый поток для уменьшения удельного электрического сопротивления частиц золы.  $SO_3$  может быть получен путём окисления  $SO_2$ , который содержится непосредственно в газовом потоке дымовых газов ТЭЦ. Перспективными катализаторами для технологии кондиционирования являются структурированные системы на основе стекловолоконистых катализаторов (СВК). Преимущества таких катализаторов заключаются в высокой эффективности и стабильности в процессе окисления диоксида серы, интенсивном массообмене и низком гидравлическом сопротивлении [1]. Картридж катализатора возможно разместить в газоходе, и он не будет забиваться золой и пылью в отличие от слоя традиционного гранулированного катализатора.

Цель данной работы – разработка технологии кондиционирования дымовых газов триоксидом серы на основе стекловолоконистых катализаторов.

В работе были исследованы образцы СВК на основе платины, синтезированные методом поверхностного термосинтеза. Предшественник активного компонента наносился на стеклоткань методом пропитки (Pt/СВК-п) и методом распыления (Pt/СВК-р). Для сравнения был исследован образец платинового СВК с использованием стекловолокна, модифицированного диоксидом циркония (Pt/Zr/СВК) [2].

Чтобы использовать менее дорогостоящий компонент по сравнению с платиной, была синтезирована серия стекловолоконистых катализаторов на основе оксида ванадия с различным содержанием активного компонента.

Исследование активности катализаторов проводилось на лабораторной установке. Реакционная смесь, полученная смешением  $SO_2$  и воздуха, проходит через картридж катализатора, помещенный в реактор. В ходе испытания реакционная смесь нагревается от комнатной температуры до 500 °С.

Картридж катализатора представляет собой структурированную систему из чередующихся слоев стеклоткани, гофрированной и простой металлической сетки. Геометрические размеры картриджа 52x44x44 мм, высота канала 5 мм. Результаты зависимости степени превращения от температуры представлены на рис. 1.

Из полученных результатов видно, что образцы на основе платины обладают достаточно высокой активностью (~60 %) и низкой температурой зажигания (~300 °С). Образцы СВК на основе оксида ванадия менее активные: конверсия  $SO_2$  ~ 30%, а температура зажигания 380 – 400 °С, что характерно для традиционных катализаторов  $V_2O_5 + K_2S_2O_7$ . Все образцы на основе  $V_2O_5$  обладают практически одинаковой активностью, несмотря на различное содержание активного компонента.

По результатам испытаний для катализатора на основе платины построена кинетическая модель, на основе которой проведено моделирование процесса.

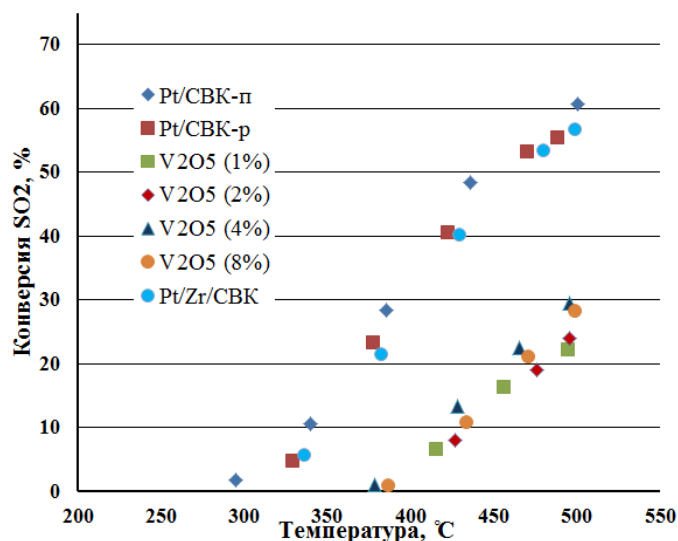


Рис. 1. Зависимость конверсии  $\text{SO}_2$  от температуры на платиновых и ванадиевых СВК

В работе рассматривается окисление  $\text{SO}_2$ , содержащегося непосредственно в потоке отходящих газов. В дымовых газах содержится примерно 200 ppm диоксида серы, а для кондиционирования достаточно 10 ppm  $\text{SO}_3$ , т. е. необходимо обеспечить степень превращения диоксида серы 5%. Блок катализатора устанавливается в высокотемпературную зону газохода (420–450 °C), в угольных ТЭЦ она располагается между экономайзером и воздухонагревателем.

Были рассмотрены различные структуры СВК (картриджи с гофрированными структурирующими элементами, без структурирующих элементов и лемнискаты). По результатам расчётов протяженность слоя варьируется от 0,2 – 0,5 м.

Расчет гидравлического сопротивления показал, что наименьшее  $\Delta P$  соответствует лемнискатным структурам (<300 Па). Однако возможность использования таких структур в запыленном газовом потоке вызывает сомнения. Приемлемое  $\Delta P$  характерно для картриджей с плоскими структурирующими элементами.

В работе рассмотрена возможность применения структурированных каталитических систем на основе СВК для окисления диоксида серы в потоке дымовых газов с целью их кондиционирования. Наиболее активный катализатор – платиновый СВК, синтезированный методом поверхностного термосинтеза (распыление). Моделирование процесса показало, что применение такой системы реально с технической точки зрения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710076-7).

#### Литература

1. А. Н. Загоруйко, С. А. Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
2. A. Zagoruiko, B. Balzhinimaev, S. Vanag, V. Goncharov, S. Lopatin, A. Zykov, S. Anichkov, Yu. Zhukov, V. Yankilevich, N. Proskokov, N. Hutson. Novel Catalytic Process for Flue Gas Conditioning in Electrostatic Precipitators of Coal-Fired Power Plants. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2010, **60**, 1002–1008.

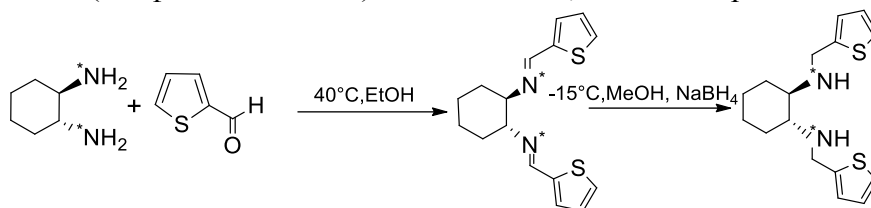
# АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА НА РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ХИРАЛЬНОГО ДИАМИНА

*Горюнова В.Д., Ниндакова Л.О.*

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Россия*

Известно, что каталитические свойства металлов зависят от множества параметров, в том числе и от размера самих частиц [1], который можно контролировать введением в систему дополнительных стабилизаторов [2].

В реакциях асимметрического гидрирования с переносом водорода (АГПВ) ацетофенона в изопропиловом спирте изучена каталитическая система  $\{[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-L-}i\text{-BuOH}\}$ , где  $\text{L}=(R,R)\text{-N}^1,\text{N}^2\text{-бис(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамин}$ . Синтез лиганда  $\text{N}^1,\text{N}^2\text{-бис(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамин}$  проводили по схеме:



**Схема.** Синтез  $(R,R)\text{-N}^1,\text{N}^2\text{-бис(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамин}$

В эксперименте установлено, что реакция АГПВ протекает и на металлокомплексе родия (I) с  $\text{N}^1,\text{N}^2\text{-бис(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамином}$  со скоростью 2 ммоль/л\*ч и *и.э.* (*S*) – (*-*) энантиомера составляет 55,6 %.

В работе [3] было показано, что в реакциях гидрирования с переносом водорода на комплексах родия (I) с бидентатными азотными лигандами происходило постепенное формирование элементарного родия, что приводило к неопределенности в интерпретации типа катализа и природы каталитической активности.

В связи с чем были проведены эксперименты в условиях предварительного формирования металлических наночастиц до введения лиганда. Скорость АГПВ на наночастицах Rh равна 5,5 ммоль/л\*ч и *и.э.* (*S*) – (*-*) энантиомера 50 %. По данным ПЭМ ВР средний размер наночастиц составлял 2 нм.

Увеличение наночастиц приводит к прекращению процесса ГПВ, поэтому конверсия достигает ~ 35 %. Можно предположить, что наночастицы образуются и в «условно гомогенной» системе, где они визуалью не наблюдаются. Так, первоначально формируется гомогенные комплексы Rh с хиральным диамином, а затем происходит медленное образование наночастиц, поверхность которых модифицирована  $\text{N}^1,\text{N}^2\text{-бис(тиофен-2-ил-метил)циклогексан-1,2-диамином}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Иркутского национального исследовательского технического университета [Грант 04-ФПК-19].

## Литература

1. R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* 2005, **109**, 12663.
2. A. Gniewek, A. M. Trzeciak, *Top. Catal.* 2013, **56**, 1239
3. L. O. Nindakova, B. A. Shainyan, L. N. Belonogova, *Russ. J. Org. Chem.* 2003, **39**, 1484.



## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМЫ КОРОННОГО РАЗРЯДА И/ИЛИ ОЗОНА

*Гусаченко Е.А., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

В современном мире, одной из важных проблем является снижение качества воздуха из-за его загрязнения. Присутствие в атмосфере примесей различной природы негативно влияет на окружающую среду и жизнедеятельность всех живых организмов, в том числе человека. Поэтому, необходима разработка новых и совершенствование имеющихся способов очистки воздуха. Сравнение различных методов очистки воздуха от вредных молекулярных примесей показывает, что одной из наиболее эффективных технологий является фотокаталитическое окисление (ФКО). В результате фотокаталитического окисления происходит полное разложение адсорбированного на поверхности катализатора вещества с образованием неорганических соединений. В том случае, когда объектом воздействия оказывается летучее органическое соединение (ЛОС), конечными продуктами являются только вода и углекислый газ. Наиболее распространенным и эффективным фотокатализатором является диоксид титана в форме анатаза, однако за счет своей природы этот материал имеет ряд недостатков [1].

Так как число превращений на поверхности фотокатализатора напрямую зависит от количества поглощенных квантов света, трудно добиться высоких скоростей окисления, без использования мощных и энергозатратных источников освещения. Решением данной проблемы может быть введение в область реакции частиц, способных проводить часть стадий процесса окисления без участия квантов света. Одним из таких способов является воздействие плазмы коронного разряда на газовую фазу [2,3].

Исследование влияния плазмы коронного разряда на фотокаталитическое окисление изучали методом ИК спектроскопии *in-situ* газовой фазы в герметичной камере. Для этого фотокатализатор ( $\text{TiO}_2$ ) освещали УФ-лампами с длиной волны излучения  $\lambda = 365$  нм, при этом поток воздуха предварительно пропускали через область протекания тока коронного разряда, которая находилась на небольшом удалении от фотокатализатора. В качестве модельных субстратов использовали ацетон, этанол и бензол. Ацетон использовали в качестве модельного субстрата, при окислении которого не образуются промежуточные газообразные вещества; при фотоокислении этанола образовывался промежуточный продукт – ацетальдегид, а бензол использовали для изучения дезактивации фотокатализатора в ходе фотоокисления [4].

Скорость окисления паров субстрата при ФКО сравнивали со скоростью окисления в плазме разряда, окисления озоном - побочным продукта горения разряда, а также со скоростью ФКО субстрата при одновременном воздействии плазмой. Дополнительно исследовали зависимость скорости ФКО на поверхности диоксида титана от концентрации озона в газовой фазе.

Показано, что скорость фотокаталитического окисления комбинированного с воздействием плазмы коронного разряда, выше суммы индивидуальных скоростей окисления, когда осуществляется воздействие только одного типа (фотокатализ или плазма). Показано, что коронный разряд позволяет повысить скорость протекания ФКО ацетона и этанола в ~1,5 раза. При этом существенное накопление озона в газовой смеси отмечается только после расходования основной части субстрата.

Показано также, что воздействие плазмы позволяет повысить скорость ФКО бензола более чем в 10 раз за счёт существенного снижения дезактивации фотокатализатора промежуточными продуктами, наблюдаемой при индивидуальном ФКО бензола. Сравнение скоростей окисления бензола при различных типах воздействия представлено на рис 1.

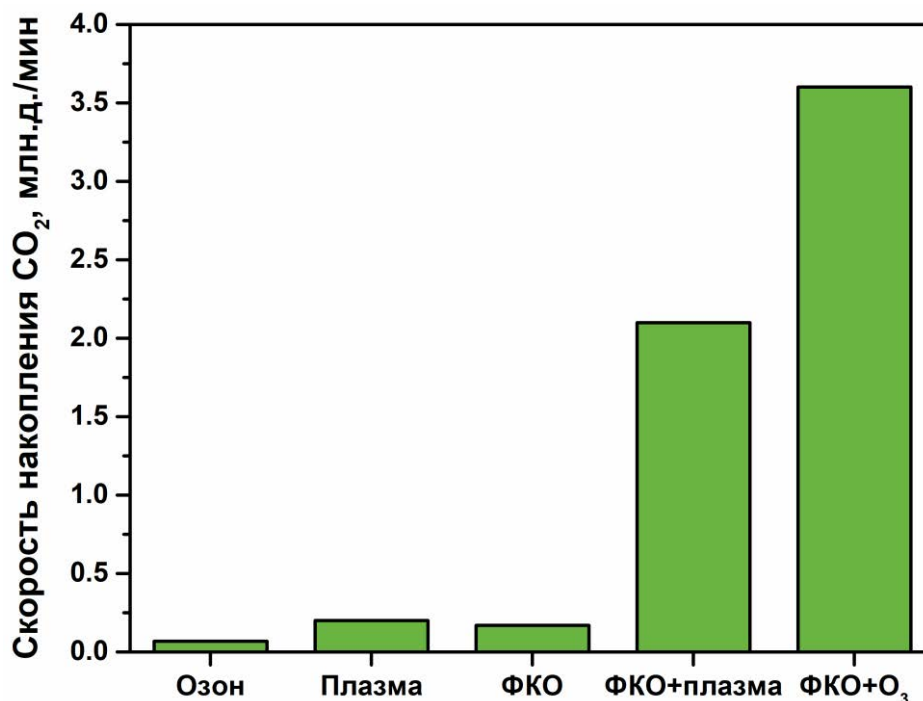


Рис. 1 Скорость окисления бензола различными способами.

#### Литература

1. J. Zhao, X. Yang, *Build. Environ.*, 2003, **38**, 5, 645.
2. J. Karuppiah, E. Linga Reddy, *J. Chem. Sci.* 2012, **124**, 4, 841.
3. M. N. Lyulyukin, A. S. Besov, A. V. Vorontsov *Appl. Catal. B Environ.* 2016, **183**, 18.
4. D. V. Kozlov, *Theor. Exp. Chem.* 2014, **50**, 3, 133.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ В ГИДРИРОВАНИИ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА Ir КАТАЛИЗАТОРАХ

Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>, Приходько С.А.<sup>1</sup>, Симонов М.Н.<sup>1</sup>,  
Niphadkar P.S.<sup>2</sup>, Bokade V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия,

<sup>2</sup>CSIR-National Chemical Laboratory, 411008, Dr. Homi Bhabha Road, Pune, India

Все большее внимание исследователей привлекает разработка новых методов получения ценных коммерческих соединений из биомассы и ее производных. Одним из перспективных способов получения гамма-валеролактона (ГВЛ), а также 2-метилтетрагидрофурана и 1,4-пентадиола, представляющих большой интерес в качестве компонентов биотоплива, является гидрирование левоулиновой кислоты (ЛК) и этиллевулината (ЭЛ), получаемых из лигноцеллюлозного сырья путем кислотного гидролиза или алкоголиза, соответственно [1].

В настоящее время исследования ведутся в различных направлениях, при этом наиболее перспективным катализатором гидрирования ЛК до ГВЛ признаются катализаторы на основе Ru [2-4]. Вместе с тем ранее была показана заметная дезактивация таких катализаторов, в то время как активность Ir катализаторов на различных носителях в превращении ЛК была мало исследована. Кроме того, замена исходной ЛК на ее сложный эфир ЭЛ может существенно повысить стабильность катализаторов на основе Ir (Рис. 1).

В работе изучено гидрирование ЭЛ и ЛК в присутствии Ir, нанесенного на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, цеолитные носители (H-Beta, /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30; H-USY, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30H-USY) и углеродный носитель Сибунит, отличающиеся величиной поверхности, соотношением ЛКЦ и БКЦ, составом поверхностных функциональных групп, с целью выяснения роли носителя, а также влияния структуры исходного субстрата на эффективность работы катализатора.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки водным раствором IrCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (1 М) с последующим восстановлением молекулярным водородом при 400°C 3 часа. Гидрирование ЛК и ЭЛ (6.9 ммол) проводили в диоксане (15 мл) при температуре 165 °С и давлении водорода P(H<sub>2</sub>) 16 бар. Катализаторы исследовали методами ТЕМ, XRD, H<sub>2</sub>-TPR и низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>.

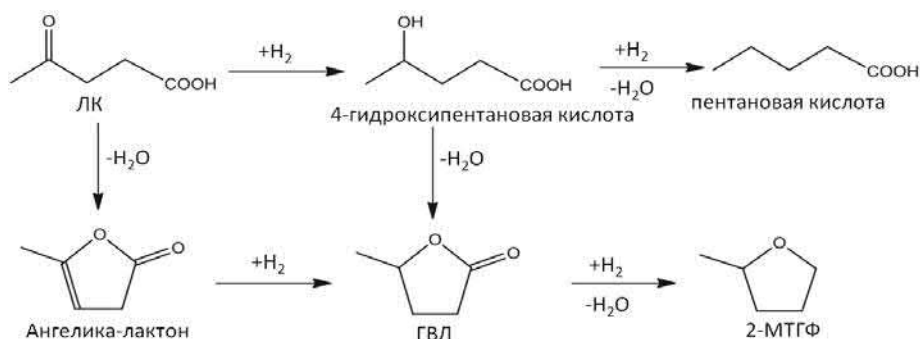


Рис. 1. Схема превращения ЛК в ГВЛ

Сопоставление активности наночастиц Ir, нанесенных на углеродный носитель, оксиды металлов и цеолиты, показывает, что природа носителя оказывает существенное влияние на скорость гидрирования (Рис. 2.). Катализаторы на основе цеолитов обладают более высокой активностью и селективностью, что может быть связано с их высокой кислотностью. По-видимому, наличие кислотных центров облегчает стадию дегидратации гидроксипентановой кислоты, образующейся на первом этапе присоединения молекулы водорода к  $-C=O$  группе ЛК. Катализатор на основе оксида алюминия не уступает в начальной активности, но быстро дезактивируется. Интересно отметить, что Ir/H-USY, с таким же соотношением  $SiO_2/Al_2O_3=30$ , менее активен, чем Ir/H-Beta, что может быть связано с особенностью микропористой структуры цеолита H-USY. Среднюю активность проявляют катализаторы на основе  $SiO_2$ , катализаторы на основе углерода проявляют высокую стабильность без признаков дезактивации. Катализаторы на основе  $CeO_2$  и  $ZrO_2$  проявляют наименьшую активность, что, по-видимому, связано с низкой кислотностью носителей.

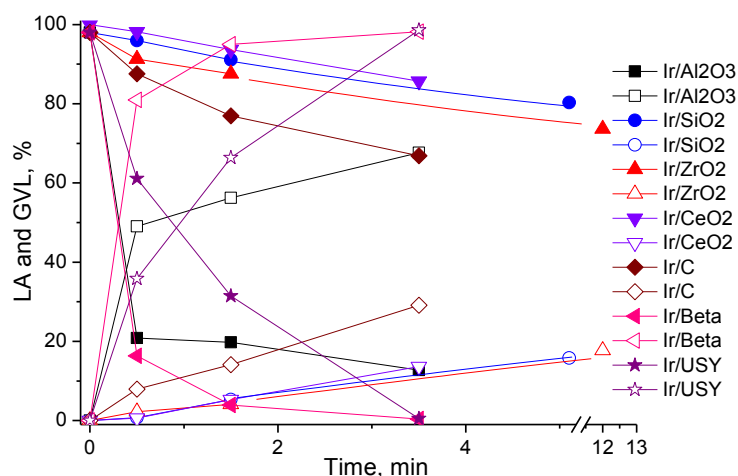


Рис. 2. Активность иридиевых катализаторов на различных носителях.  $[ЛК]_0 = 0,45 \text{ M}$ ,  $165^\circ\text{C}$ , 16 бар, Мкат 240 мг. Конверсия ЛК – закрытые символы, образование ГВЛ - открытые символы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-53-45013 ИНД\_а, INT/RUS/RFBR/P-323 (DST, New Delhi).

#### Литература

1. Z.-P. Yan, L. Lin, S. Li, *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 3853.
2. C. Ortiz-Cervantes, J.J. Garcia, *Inorganica Chimica Acta*, 2013, **397**, 124.
3. I. L. Simakova, D. Yu. Murzin, *J. Energ. Chem.* 2016, **25**, 208.
4. A. S. Piskun, J. Ftouni, Z. Tang, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, H.J. Heeres, *Appl. Catal. A: Gen.* 2018, **549**, 197.

# ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО РАСТВОРА ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КОНВЕРСИИ D-ФРУКТОЗЫ

Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Симонов М.Н.<sup>1</sup>, Приходько С.А.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>,  
Niphadkar P.S.<sup>2</sup>, Bokade V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия,

<sup>2</sup>CSIR-National Chemical Laboratory, 411008, Dr. Homi Bhabha Road, Pune, India

Процессы жидкофазного каталитического гидрирования многофункциональных кислородных производных лигноцеллюлозной биомассы широко используются для получения ценных компонентов биотоплива, таких как гамма-валеролактон (ГВЛ) из левулиновой кислоты (ЛК) [1,2]. Селективность образования ГВЛ из технической ЛК зависит от чистоты исходного субстрата, а также от реакционной способности и состава примесей, образующихся на стадии приготовления ЛК.

В работе изучено превращение ЛК в присутствии Ru, нанесенного на микропористые цеолитные носители (H-Beta, H-USY) с целью определения оптимальных условий реакции – температуры и давления водорода.

ЛК с выходом 43,5 мол.% была получена из водного раствора D-фруктозы в присутствии сульфатированного 3% S-H-Beta цеолита в мягких условиях при температуре 160°C [3] (Рис. 1). Катализаторы Ru, нанесенные на микропористые цеолиты, приготовленные золь-гель методом (HZSM-5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 250; H-Beta, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30; H-Y, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5; H-USY, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30), были синтезированы методом пропитки соответствующих носителей раствором RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (0.1 М) с последующим восстановлением водородом при температуре 400°C. Гидрирование ЛК (6.9 ммол) проводили в диоксане (15 мл) при температуре 120-185°C и давлении водорода P(H<sub>2</sub>) 5, 16, 21 бар.

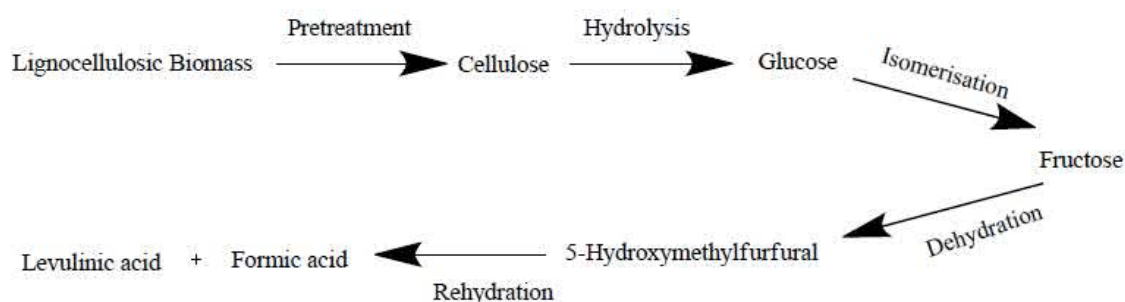
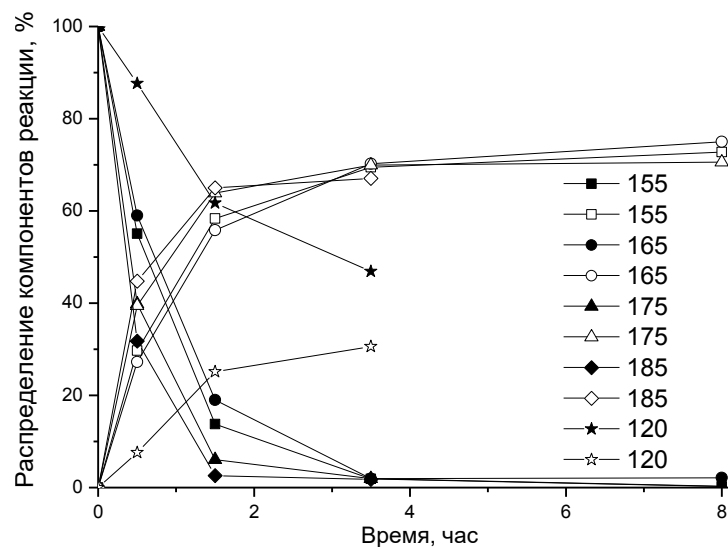


Рис. 1. Схема превращения D-фруктозы в левулиновую кислоту

Исследование влияния температуры показало, что в изученном диапазоне температур гидрирование ЛК в ГВЛ протекает с заметной скоростью даже при небольших навесках катализатора 30 мг (Рис. 2). Однако при низких температурах наблюдается снижение скорости гидрирования ЛК, при этом максимальный выход ГВЛ не превышает 70%. Это может быть связано с дезактивацией катализатора, обусловленной блокировкой активных центров органическими примесями, содержащимися в исходной ЛК. Установлено, что снижение температуры приводит к более сильной дезактивации катализатора. Так, проведение гидрирования при 120°C

привело к снижению выхода ГВЛ до 30%. Показано, что повышение давления водорода с 5 до 21 бара немного увеличивает выход ГВЛ.



**Рис. 1.** Зависимость распределения компонентов реакции гидрирования ЛК (закрытые символы) в ГВЛ (открытые символы) от температуры. Условия реакции: 3%Ru/H-Beta 30 мг,  $P_{H_2} = 16$  бар,  $[LK]_0 = 0,45$  М.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ No 18-53-45013 ИНД\_а, INT/RUS/RFBR/P-323 (DST, New Delhi).

#### Литература

1. Z.-P. Yan, L. Lin, S. Li, *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 3853.
2. I. L. Simakova, D. Yu. Murzin, *J. Energ. Chem.* 2016, **25**, 208.
3. I. L. Simakova, Y. S. Demidova, M.N. Simonov, P.S. Niphadkar, V.V. Bokade, N. Devi, P. L. Dheppe, D. Yu. Murzin, *Catalysis for Sustainable Energy* 2019, **6**, 38.
4. S. Bisen, P. Niphadkar, S. Nandanwar, I. Simakova, V. Bokade, *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, в печати.

## БИЦЕОЛИТНЫЕ Pt/USY-ZSM-23 КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ С УЛУЧШЕННЫМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Дубинин М.Е.<sup>1,2</sup>, Казаков М.О.<sup>1</sup>, Богомолова Т.С.<sup>1</sup>, Смирнова М.Ю.<sup>1</sup>, Надеина К.А.<sup>1</sup>,  
Голубев И.С.<sup>1</sup>, Дик П.П.<sup>1</sup>, Климов О.В.<sup>1</sup>, Носков А.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет,  
ул. Немировича-Данченко, 136, Новосибирск, Россия*

Гидрокрекинг является одним из ключевых углубляющих процессов нефтепереработки, так как позволяет получать из вакуумных дистиллятов высококачественные нефтепродукты, главным образом, моторные топлива и смазочные масла. Из-за значительного сокращения запасов легких нефтей и роста добычи тяжелых нефтей сырье установок гидрокрекинга становится более трудноперерабатываемым. С другой стороны, требования к качеству получаемой продукции постоянной ужесточаются. В этом отношении процесс гидрокрекинга сталкивается с определенными проблемами, которые требуют дальнейшего улучшения катализаторов с точки зрения оптимизации свойств кислотных и металлических компонентов. Это в свою очередь обеспечит гибкость в выходе и качестве продуктов гидрокрекинга. Ультрастабильный цеолит Y (USY) широко используется в составе катализаторов гидрокрекинга, в то время как цеолит ZSM-23 обеспечивает селективную гидроизомеризацию длинноцепочечных алканов. Целью данного исследования было изучение влияния совместного использования двух цеолитов USY и ZSM-23 в катализаторе гидрокрекинга на основе Pt/цеолит на каталитические свойства и качество получаемых продуктов.

Для приготовления катализаторов использовали образцы коммерческих цеолитов USY(30) (CBV-720, Zeolyst; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 29), USY(80) (CBV-780, Zeolyst; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80) и ZSM-23 (Zeolyst; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 48). Носители были приготовлены смешением исходного цеолита (или цеолитов) с псевдобемитом с последующей сушкой и прокаливанием при 550 °С. Катализаторы (0.5 мас.% Pt) на основе цеолитсодержащих носителей готовили пропиткой по влагоемкости раствором гексахлорплатиновой кислоты. Образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Гидрокрекинг гексадекана проводили при температурах в интервале 200-340 °С, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2,5 ч<sup>-1</sup> и объемном соотношении H<sub>2</sub> к сырью равном 400. Перед экспериментом катализаторы восстанавливали в реакторе в потоке водорода при 400 °С. Для испытаний катализаторов в гидрокрекинге реального сырья использовали остаток промышленной установки двухстадийного гидрокрекинга (S = 1 ppm, N = 5 ppm).

Кислотные свойства цеолитов, используемых для приготовления катализаторов, представлены в таблице 1. Концентрация брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) в образцах цеолита уменьшается в следующем порядке: USY (30) > ZSM-23 >> USY (80). Кроме того, ZSM-23 имеет гораздо более низкую концентрацию льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Данные образцы были использованы для приготовления моноцеолитных и бицеолитных катализаторов Pt/цеолит-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющих различное соотношение активности в крекинге и изомеризации. Цеолит USY рассматривается как крекирующий компонент, тогда как цеолит ZSM-23 рассматривается как

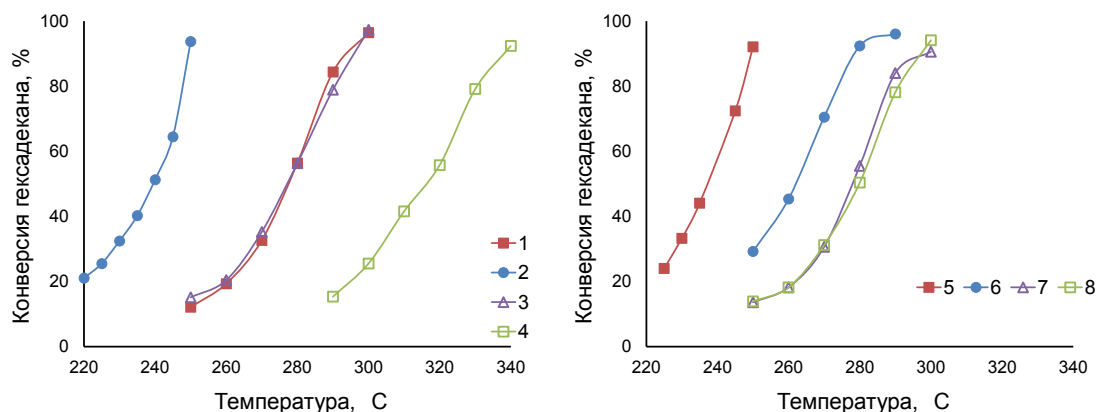
изомеризующий компонент вследствие реакций, которые преимущественно протекают на данных цеолитах.

**Таблица 1.** Кислотные свойства образцов цеолитов по данным ИКС адсорбированного пиридина

Цеолит	БКЦ, $\mu\text{моль/г}$		БКЦ/ЛКЦ
	150°C*	350°C*	
USY(30)	290	163	3,5
USY(80)	121	75	3,3
ZSM-23	208	149	19

\* Температура десорбции пиридина

Активность катализаторов оценивали по конверсии гексадекана (рис. 1). Согласно полученным результатам активность моноцеолитных катализаторов уменьшается в следующем ряду: Pt/20%USY(30) > Pt/20%USY(80)  $\approx$  Pt/40%ZSM-23 > Pt/5%USY(80). Состав биецеолитных катализаторов был выбран для получения различного соотношения активности в реакциях крекинга и изомеризации: крекинг > изо (Pt/20%USY(30)-40%ZSM-23); крекинг  $\approx$  изо (Pt/20%USY(80)-40%ZSM-23 и Pt/10%USY(80)-20%ZSM-23); крекинг < изо (Pt/5%USY(80)-40%ZSM-23).



**Рис. 1.** Конверсия гексадекана на катализаторах Pt/цеолит- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Моноцеолитные катализаторы: 1 - Pt/40%ZSM-23; 2 - Pt/20%USY(30); 3 - Pt/20%USY(80); 4 - Pt/5%USY(80). Биецеолитные катализаторы: 5 - Pt/20%USY(30)-40%ZSM-23; 6 - Pt/20%USY(80)-40%ZSM-23; 7 - Pt/5%USY(80)-40%ZSM-23; 8 - Pt/10%USY(80)-20%ZSM-23.

Результаты по превращению гексадекана на биецеолитных катализаторах (рис. 1) показывают, что совмещение двух цеолитных компонентов с существенно различной активностью (Pt/20%USY(30)-40%ZSM-23 и Pt/5%USY(80)-40%ZSM-23) практически не влияет на каталитические свойства и распределение продуктов реакции. В этом случае каталитические свойства определяются компонентом, который является более активным, в то время как менее активный компонент не способствует превращению гексадекана. Вклад обоих цеолитов в конверсию гексадекана наблюдается при использовании образцов USY(80) и ZSM-23 в соотношении 1:2 (Pt/20%USY(80)-40%ZSM-23 и Pt/10%USY(80)-20%ZSM-23).

Каталитические испытания в гидрокрекинге с использованием реального сырья подтвердили высокую эффективность биецеолитного катализатора Pt/USY-ZSM-23- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . За счет совместного использования цеолитов USY и ZSM-23 в составе катализатора гидрокрекинга удалось снизить предельную температуру фильтруемости полученной дизельной фракции с -1 °C до -44 °C.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710077-4).



## ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА НА АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕДЬЮ

*Евдокимов М.В., Салаева А.А., Мамонтов Г.В.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

Объем производства химической промышленности с каждым годом увеличивается, что в свою очередь увеличивает потребление «базовых» углеводородов. Изобутилен является непредельным разветвленным углеводородом, который используют при производстве топливных добавок, метил-трет-бутилового эфира, изопреновых каучуков и т.д. Изобутилен получают при крекинге, но его выход в этом процессе составляет менее 10%, а также дегидрированием изобутана. В России в промышленности широко развито дегидрирование изобутана в кипящем слое, но высокая абразивность микросферических гранул алюмохромового катализатора приводит к быстрому износу оборудования, а образующаяся в результате истирания каталитическая пыль представляет опасность для окружающей среды и здоровья человека. Решением этих проблем является дегидрирование в стационарном слое катализатора (процесс «Катофин»).

В процессе со стационарным слоем катализатора используется алюмохромовый катализатор из-за высокой активности, стабильности, механической прочности. Для увеличения выхода продукта и срока его службы применяют модификаторы: Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Ti, Ga, Mn и т.д. [1, 2, 3]. Дополнительно, для улучшения характеристик процесса и поддержания высокой температуры слоя катализатора используют специальных тепло-генерирующий материал (heat-generating material) на основе оксида меди, нанесённого на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [4]. Cu представляется интересным модификатором, поскольку может влиять на кислотно-основные свойства катализатора, окислительно-восстановительные свойства активного компонента, а также участвовать в сопряжённых процессах (окисление водорода), приводящих к смещению термодинамического равновесия в сторону образования изобутилена и дополнительному выделению тепла в ходе процесса. Однако влияние соединений меди на свойства алюмохромовых катализаторов практически не изучено.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния соединений меди на структурные и каталитические свойства алюмохромового катализатора в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен.

Была синтезирована серия алюмооксидных носителей, модифицированных медью (содержание Cu от 0 до 10 % мас.), и алюмохромовых катализаторов на их основе. В качестве предшественника носителя использовали псевдобемит ( $\text{AlOOH}$ ). Серию модифицированных носителей синтезировали путем пропитки по влагоемкости водным раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (марки х.ч.) с последующей сушкой при 120 °С и прокалкой при 750 °С. Для синтеза катализатора модифицированные и немодифицированный носители пропитывали водным раствором  $\text{CrO}_3$  с добавлением  $\text{KNO}_3$ , сушили и прокачивали в тех же условиях, что и носитель.

Исследование структуры, а также состояний активного компонента и модификатора полученных образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота, ТПВ- $\text{H}_2$ , РФА и ЭСДО. Каталитический эксперимент проводили на кварцевом трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора, разбавленным с

кварцем, при 540 °С в циклическом режиме со стадией регенерации катализатора в воздухе между циклами, и последующей активации в водород-аргоновой смеси.

По данным низкотемпературной сорбции азота образцы носителей и катализаторов характеризуются мезопористой структурой (поры размером 2–30 нм с максимумом распределения в области 6-20 нм). Повышение доли меди в образцах приводит к закономерному уменьшению удельной поверхности образцов с 115 до 66 м<sup>2</sup>/г и уменьшению общего объема пор с 0,410 до 0,250 см<sup>3</sup>/г. Методом РФА показано, что для всех образцов присутствуют только рефлексы фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отсутствие рефлексов соединений меди и хрома указывает на их высокодисперсное рентгеноаморфное состояние. По данным ЭСДО, хром находится преимущественно в состоянии Cr<sup>6+</sup> (п.п. 270 и 370 нм). Исследование особенностей восстановления носителей и катализаторов методом ТПВ-H<sub>2</sub> (рис 1а) показало, что с увеличением количества введенной меди в катализаторе, температура восстановления хрома смещается в область более низких температур (с 359 до 236 °С), как и температура восстановления окисленных форм меди в носителе.

Из данных каталитического эксперимента видно (рис 1б), что введение добавок меди до 2,6 % мас. не только увеличивает активность катализатора, но и сохраняет ее на протяжении шести циклов. Дальнейшее увеличение Cu приводит к снижению и активности и стабильности катализатора.

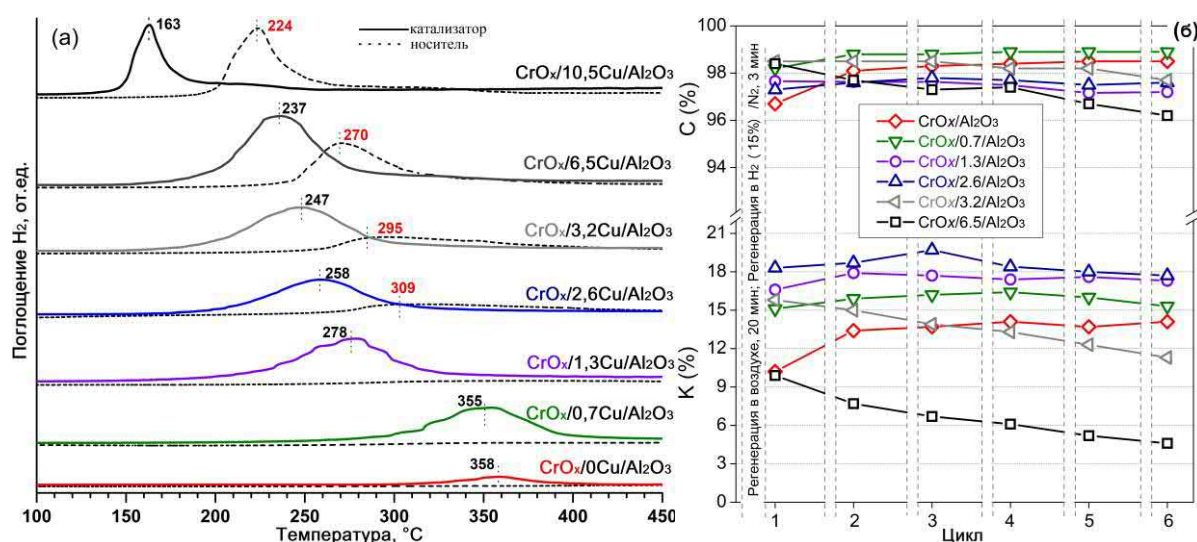


Рис. 1. Профили ТПВ-H<sub>2</sub> для носителей и катализаторов (а) и зависимость конверсии и селективности от количества циклов для катализатора (б)

На основании полученных данных, можно сделать вывод о том, что введение меди приводит к повышению способности катализатора к восстановлению: с увеличением содержания Cu-модификатора восстановление оксидов хрома происходит в более низкотемпературной области, что оказывает положительное влияние на каталитическую способность катализатора. Показано, что введение Cu в количестве 2,6 % мас. значительно увеличивает каталитическую активность в реакции дегидрирование изобутана в изобутилен.

#### Литература

1. Н. А. Пахомов *Промышленный катализ в лекциях*, Калвис, 2006, 87.
2. A. B. Gaspar, J. L. F Brito, L. C. Dieguez, *Journal of Mol. Cat* 2003, **203**, 251.
3. J. Sainio, M. Aronniemi, O. Pakarinen, and e.t.c., *Applied Surface Science* 2005, **252**, 1076.
4. Пат. 2428250, Фридман В., опубл. 10.09.2011, Бюл. № 25.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ И ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И Pt, Pd КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Загузин А.С., Романенко А.В., Славинская Е.М., Боронин А.И.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

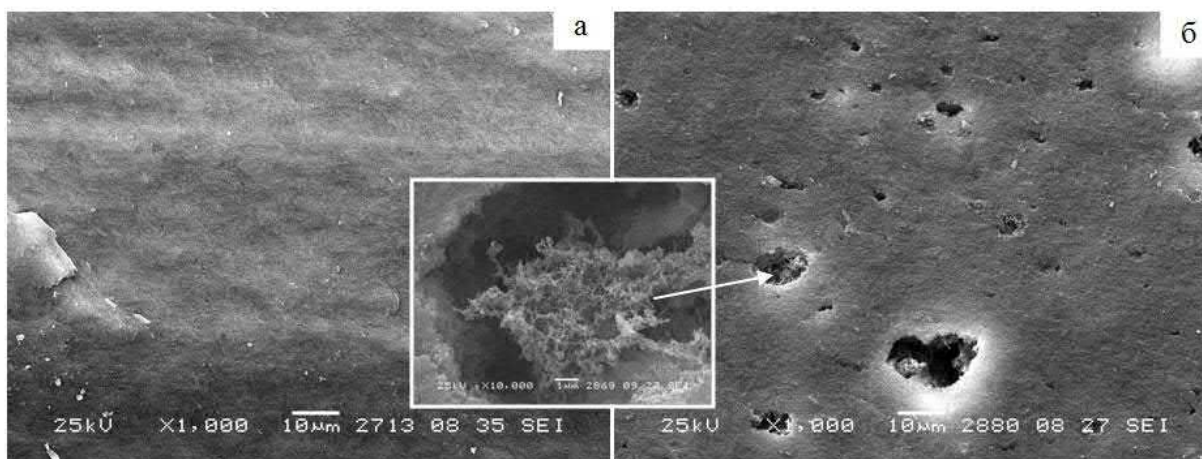
Характер протекания химических процессов с участием нанесенных катализаторов в значительной мере определяется пористой структурой используемого носителя. В последние годы появились и успешно развиваются технологии, связанные с проведением каталитических процессов (дегидрирование алканов, риформинг) в движущемся слое Pt-содержащих катализаторов, нанесенных на прочные гранулы  $Al_2O_3$ . Поэтому исследования, направленные на разработку оксидных носителей, обладающих высокими показателями удельной поверхности и прочности с заранее заданными текстурными характеристиками, а также нанесенных платиновых катализаторов на их основе представляются актуальными.

Целью работы являлось изучение подходов к целенаправленному регулированию таких характеристик Pt/ $Al_2O_3$  и Pd/ $Al_2O_3$  катализаторов, как пористая структура и прочность гранул носителя, состав предшественника активного компонента и метод его нанесения, режим проведения каталитического процесса, и исследование их влияния на эффективность полученных катализаторов в процессах окисления аммиака и парциального гидрирования растительного масла, соответственно.

В качестве подходов к регулированию пористой структуры алюмооксидных носителей варьировали такие параметры, как тип исходных гидроксидов алюминия (псевдобемит, бемит, байерит), отличающихся химическими и физическими свойствами (размер кристаллитов, удельная поверхность, объем пор, насыпной вес и т.д.), состав газовой среды и температурный режим прокаливания носителя. Экспериментально показано, что такие подходы позволяют в широких пределах целенаправленно синтезировать оксиды алюминия с различными микроструктурными, текстурными и прочностными характеристиками. При этом следует отметить, что наблюдаемые изменения пористой структуры касаются только микро- и мезопор, не затрагивая макропоры.

Для управления макропористой структурой был использован известный подход, связанный с введением в состав гидроксидов алюминия добавок, выгорающих при прокаливании образцов [1]. Используемые нами добавки включали углеродные материалы, отличающиеся размером первичных частиц и их агрегатов. Следовало ожидать, что размер генерируемых пор будет определяться формой и размером этих частиц и их агрегатов. В результате приготовления таких образцов было обнаружено, что введение выгорающих добавок позволяет в широких пределах изменять распределение пор по размерам (см. рис. 1). Изменению подвергается объем мезо- и макропор, соответственно меняются средний диаметр пор и площадь удельной поверхности носителя.

Путём изменения состава газовой среды и температурного режима прокаливания удалось добиться повышения прочности получаемых гранул носителя, что может быть обусловлено формированием жесткого каркаса оксида алюминия в более мягких условиях.



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности среза гранул, полученные методом СЭМ. Образец без добавок (а), с выгорающей добавкой (б). Оксиды прокалены на воздухе при 600 °С в течение 8 ч.

Катализаторы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовили методами адсорбции из избытка растворителя и пропиткой по влагоемкости из растворов H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, соответственно.

Испытания катализаторов в процессе гидрирования растительных масел проводили в статическом реакторе и в проточном реакторе с движущимся слоем, а сравнительное тестирование образцов в окислении аммиака выполняли на установке с проточным реактором в режиме температурно-программированной реакции.

В докладе будут представлены результаты по особенностям синтеза и характеристикам приготовленных нанесенных катализаторов, выполнен сравнительный анализ эффективности их использования в проточных реакторах гидрирования масла (гидрирование объемных молекул триглицеридов жирных кислот; реакция структурно нечувствительная) и окисления аммиака (молекула аммиака малого размера; реакция структурно чувствительная), а также проведено обсуждение вопросов, связанных с каталитическими свойствами рассматриваемых систем. В частности, в процессе гидрирования растительного масла будут рассмотрены причины увеличения селективности (возрастает доля *цис*-изомеров жирных кислот) и активности Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов при введении в их состав ряда выгорающих добавок.

Ранее, в работе [2] было показано, что в реакции окисления аммиака катализаторы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют высокую активность уже при температуре ниже 250°C. В ходе дальнейших исследований было выявлено, что каталитическая активность зависит от текстурных характеристик используемых носителей, которые оказывают влияние на дисперсность, природу и распределение частиц платины по поверхности. В части доклада, посвященном исследованию каталитических свойств Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в этом процессе, будет проведен анализ влияния этих характеристик, включая размер нанесенных платиновых частиц, присутствие каталитических ядов (ионы хлора) на их активность и селективность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-06201.

#### Литература

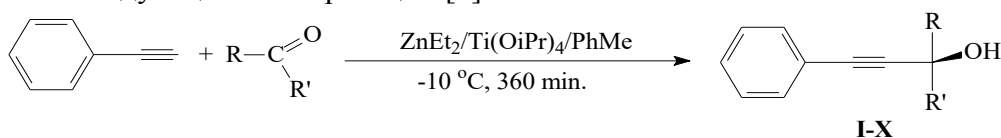
1. V. S. Semeykina, A. V. Polukhin, A. I. Lysikov, et al, *Catalysis Letters* 2019, **2**, 513.
2. D. A. Svintsitskiy, L. S. Kibis, A. I. Stadnichenko, et al, *AIP Conference Proceedings* 2019, **1**, 2143.

## ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИНИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ, АРОМАТИЧЕСКИХ, ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

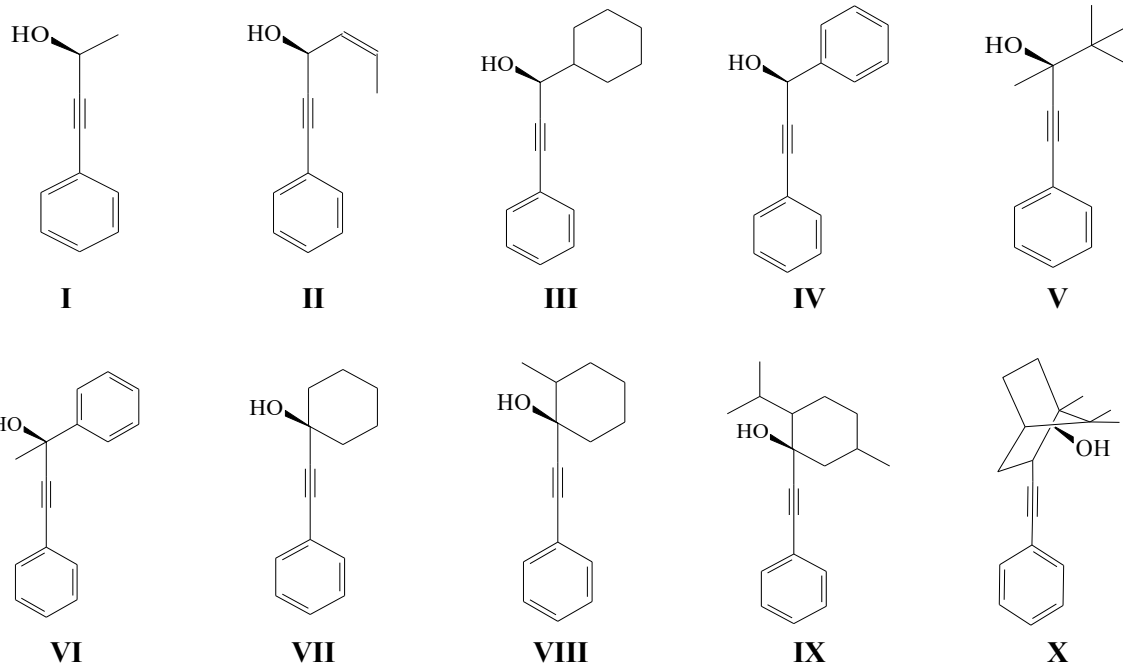
*Зиядуллаев О.Э., Абдурахманова С.С., Отамаухамедова Г.К., Икрамов А.,  
Абдунабиева К.А., Туркашева С.И.*

*Чирчикский государственный педагогический институт,  
пр. Амира Темура, 104, Чирчик, Узбекистан*

В данной работе исследованы реакции энантоселективного этинилирования уксусного альдегида, кротонового альдегида, циклогексанала, бензальдегида, пинаколина, ацетофенона, циклогексанона, 2-метилциклогексанона, ментона и камфарой с фенилацетиленом в присутствии катализатора  $ZnEt_2/Ti(O^iPr)_4/PhMe$ . Предложена следующая схема реакции [1].

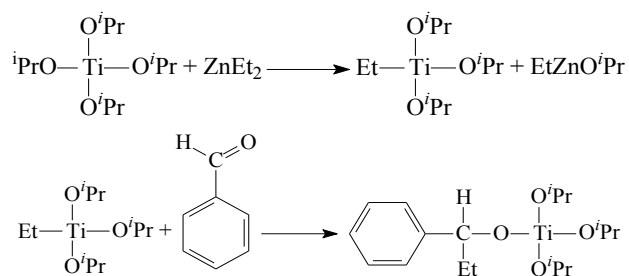


Где: R= -Me, R'= -H (**I**); R= -MeCHCH, R'= -H (**II**); R= -cHe, R'= -H (**III**);  
R= -Ph, R'= -H (**IV**); R= -Me, R'= <sup>t</sup>Bu (**V**); R= -Ph, R'= -Me (**VI**);  
RR'= cHe (**VII**); RR'= MeсHe (**VIII**); RR'= Me<sup>i</sup>PrсHe (**IX**); RR'= Me<sub>3</sub>bicHe (**X**).

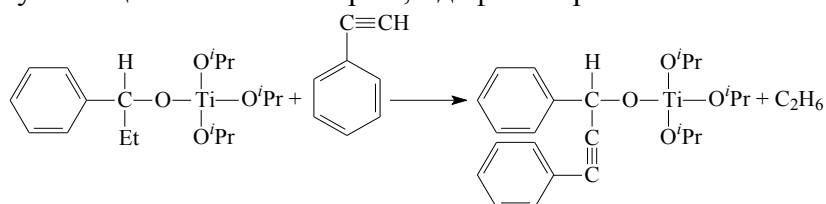


*Химизм процесса: в процессе первоначально выбранный в качестве катализатора  $Ti(O^iPr)_4$  в растворе толуола взаимодействуя с  $ZnEt_2$  образует  $EtTi(O^iPr)_3$ , который является длительно сохраняющим свою активность и обладающим селективной стабильностью каталитическим компонентом [2].*

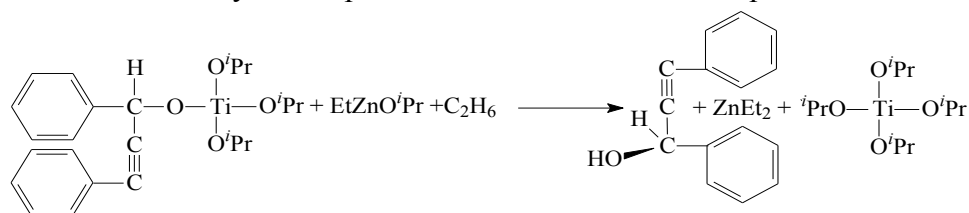
*$EtTi(O^iPr)_3$  в свою очередь взаимодействуя с бензальдегидом превращается в промежуточный продукт, при этом этиловый радикал карбонильной группы в составе  $EtTi(O^iPr)_3$  присоединяется к атому углерода, а ион титан триоксиизопропила - к атому кислорода образуя сложную каталитически активную модификацию.*



А в результате присоединения подвижного водорода этилового и фенилэтинилового радикалов молекулы каталитического компонента фенилацетилена к углероду с недостаточной электронной плотностью первоначально образуется триоксиизопропилитиановое производное ацетиленового спирта, а затем под действием EtZnO<sup>i</sup>Pr образуется ацетиленовый спирт 1,3-дифенилпропин-2-ол-1.



В проведении процесса должно было наблюдаться каталитическое отравление закрытием одной части активного центра катализатора в результате взаимодействия ZnEt<sub>2</sub> системы с фенилацетиленом и следовательно образования ацетиленида, а при взаимодействии с 1,3-дифенилпропин-2-олом-1 образование алкоголята, но алкогольат цинка в свою очередь очень быстро гидролизуясь или же обменявшись со свободным водородом системы послужил образованию ацетиленовых спиртов с большим выходом.



Изучено влияние на выход продукта природы выбранных альдегидов и кетонов их фазовых строений и оптической активности. Определено влияние на эффективное образование ацетиленовых спиртов и протекания химических реакций температуры, продолжительности реакции, растворителей, катализаторов и концентрации, количества и природы исходных веществ. Приведены предложения об образовании в качестве неустойчивых промежуточных соединений – карбкатионов, карбанионов, радикалов, а также активных комплексов образующихся в переходном состоянии реакций и каталитических модификаций. С помощью теоретических закономерностей определена кинетика и механизмы реакций, а также свойства этих спиртов используя физико-химические методы на основе компьютерных программ с применением квантово-химических расчётов. Найдены наиболее оптимальные условия процесса на основе полученных результатов с целью увеличения выхода ацетиленовых спиртов, уменьшения количества побочных и промежуточных продуктов.

#### Литература

1. Ziyadullaev O.E., Otamukhamedova G.Q., Samatov S.B., Abdurakhmanova S.S., Turabjanov S.M. *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, 2019, Book 1, 325.
2. Parmanov A.B., Nurmonov S.E., Abdugafurov I.A., Ziyadullaev O.E., Mirkhamitova D.X. *Eurasian Science Journal*, 2019, №7(64), T.2, 51-56.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА В ЗАКИСЬ АЗОТА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

*Игнатов А.С.<sup>1,2</sup>, Верниковская Н.В.<sup>1,2</sup>, Чумаченко В.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет,  
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, Россия*

Традиционные сферы применения закиси азота (гемиоксид азота,  $N_2O$ ) – медицина, пищевая промышленность, автотранспорт. Вследствие высокой реакционной способности, закись азота используется и при синтезе ряда важных химических продуктов, в частности, фенола [1], для чего разработан способ целевого получения  $N_2O$  селективным каталитическим окислением аммиака. В реакции окисления аммиака в закись азота выделяется значительное количество тепла, поэтому для обеспечения безопасных условий процесса необходим эффективный отвод образующегося тепла. Такие условия обеспечиваются в реакторе с турбулентным псевдооживленным слоем катализатора [2], показана также возможность реализации процесса в трубчатом реакторе (ТР) с неподвижным слоем катализатора [3,4]. Однако в ТР, по соображениям взрывобезопасности и термической стабильности катализатора, процесс можно проводить при концентрации аммиака не более 4–4.5 об. %, что ограничивает производительность реактора [4]. Эти ограничения могут быть сняты при осуществлении высокоэкзотермического процесса синтеза  $N_2O$  в микроканальном реакторе (МКР), благодаря более высокой интенсивности тепло- и массопереноса.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование процесса окисления аммиака в закись азота в МКР. МКР выполнен в виде латунного диска со сквозными параллельными каналами, центральная часть диска заполнена оксидным Mn-Bi-Al катализатором [5], который обеспечивает высокий выход  $N_2O$  при практически полном отсутствии оксидов азота  $NO$ ,  $NO_2$  [2-4].

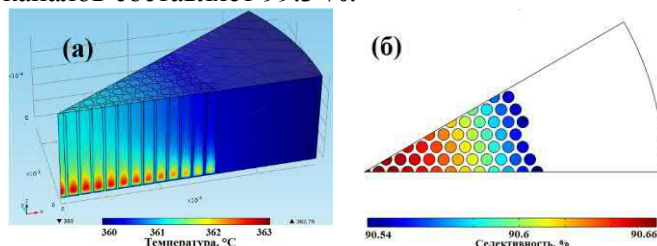
Анализ процесса проводился при помощи математической модели МКР, учитывающей: теплопроводность диска, аксиальный и радиальный тепло- и массоперенос внутри каналов реактора, теплообмен между диском и каналами, изменение объема реакционной смеси в результате протекания реакций. В модели использованы кинетические уравнения и кинетические параметры для скорости превращения аммиака в закись азота и для суммарной скорости образования побочных продуктов на оксидном Mn-Bi-Al катализаторе, приведенные в работе [4].

Адекватность математической модели МКР подтверждается хорошим согласованием экспериментальных данных и результатов моделирования процесса окисления метанола в формальдегид на Fe-Mo катализаторе в аналогичном МКР со сквозными каналами [6]. В работе [7] было проведено сравнение с экспериментальными данными результатов моделирования процесса окисления аммиака в закись азота в трубчатом реакторе. Эти данные можно рассматривать как аналог процесса в отдельном канале МКР.

Расчеты МКР проводились при следующих параметрах: входная концентрация аммиака ( $C_{NH_3}$ ) 4-20 об. %, кислорода ( $C_{O_2}$ ) = ( $C_{NH_3}$ ), воды ( $C_{H_2O}$ ) 10 об. %, температура торца диска ( $T_x$ ) 340-370°C, линейная скорость ( $u$ ) 0.005 м/с (при нормальных условиях), давление ( $P$ ) 0.22 МПа. Оценивалось влияние параметров процесса на средние значения на выходе из каналов степени превращения аммиака ( $X$ ), селективности по закиси азота ( $S$ ), концентрации  $N_2O$  ( $C_{N_2O}^{out}$ ) и на максимальные температуры в центральных каналах ( $T_{max}^c$ ) и в каналах на периферии ( $T_{max}^n$ ).

На Рис. 1 приведено распределение температуры в объеме МКР и распределение селективности по закиси азота на выходе из каналов. Разность  $T_{max}^c$  и  $T_{max}^n$  не превышает

1°C, что говорит о хорошем отводе тепла из зоны реакции (Рис. 1а). Однородное распределение температуры обеспечивает незначительное расхождение значений селективности по закиси азота на выходе из каналов (Рис. 1б). Средняя степень превращения аммиака на выходе их каналов составляет 99.3 %.



**Рис. 1.** Распределение температуры (а) и селективности по N<sub>2</sub>O (б). T<sub>x</sub> = 360°C,  $\mu$  = 0.005 нм/с, P = 0.22 МПа, C<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 12 об. %, C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10 об. %. Расчеты выполнены с использованием Comsol Multiphysics.

Результаты расчетов при варьировании C<sub>NH<sub>3</sub></sub> и T<sub>x</sub> показаны в таблице 1. Степень превращения и селективность по закиси азота незначительно падают с увеличением C<sub>NH<sub>3</sub></sub>, но C<sup>out</sup><sub>N<sub>2</sub>O</sub> увеличивается с 1.8 до 8.8 об. %. С увеличением T<sub>x</sub> увеличивается как степень превращения, так и селективность, поэтому максимальное значение выходной концентрации закиси азота 9.0 об. % будет достигаться для C<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 20 об. % при T<sub>x</sub>=370 °С, при этом разность T<sup>u</sup><sub>max</sub> и T<sup>n</sup><sub>max</sub> не превышает двух градусов, а разность T<sup>u</sup><sub>max</sub> и T<sub>x</sub> – 5.5 °С. При сопоставимых параметрах процесса максимальная концентрация закиси азота, которую возможно получить в трубчатом реакторе, составляет 1.8 – 2 об. % [7].

**Таблица 1**

T <sub>x</sub>	360°C					C <sub>NH<sub>3</sub></sub>	20 об. %			
C <sub>NH<sub>3</sub></sub> , об. %	4	8	12	16	20	T <sub>x</sub> , °C	340	350	360	370
X	99.7	99.5	99.3	99.1	98.9	X	92.7	96.3	98.9	99.7
S	93.9	91.7	90.6	89.9	89.4	S	85.0	87.5	89.4	90.8
C <sup>out</sup> <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , об. %	1.8	3.6	5.4	7.1	8.8	C <sup>out</sup> <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , об. %	7.8	8.4	8.8	9.0
T <sup>u</sup> <sub>max</sub>	361.0	361.9	362.7	363.6	364.4	T <sup>u</sup> <sub>max</sub>	343.1	353.6	364.4	375.3
T <sup>n</sup> <sub>max</sub>	360.7	361.3	361.9	362.5	363.1	T <sup>n</sup> <sub>max</sub>	342.0	352.4	363.1	373.9

Моделирование процесса окисления аммиака в закись азота проводилось по математической модели МКР, в которой учтены кинетические уравнения скоростей реакций, уравнения баланса массы в каналах и уравнения баланса энергии в каналах и в диске. Результаты моделирования показали, что в МКР можно увеличить входную концентрацию аммиака, за счет чего получить в 4.5–5 раз большую выходную концентрацию закиси азота, по сравнению с трубчатым реактором; процесс протекает в условиях, близких к изотермическим.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710076-7).

#### Литература

1. V. I. Sobolev, A. S. Kharitonov, Ye. A. Paukshtis, et al., *J. of Molec. Catalysis*, **84** (1993) 117-124.
2. A. S. Noskov, I. A. Zolotarskii, S. A. Pokrovskaya, et al., *Chem. Eng. J.* **107** (2005) 79–87.
3. A. S. Noskov, I. A. Zolotarskii, S. A. Pokrovskaya, et al., *Chem. Eng. J.* **91** (2003) 235-242.
4. А. П. Кагырманова, Оптимизация формы и размеров зерна катализатора в трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем: дис. канд. техн. наук: 02.00.15. – Н-ск, 2009. – 149с.
5. E. M. Slavinskaya, S. A. Veniaminov, P. Notte, et al., *J. Catal.* **222** (2004) 129–142.
6. N. V. Vernikovskaya, E. V. Ovchinnikova, V. A. Chumachenko, et al., *Proc. of the XXIII Int. Conf. on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-23)*, November 5-9 (2018), Ghent, Belgium, 93-94.
7. А. С. Игнатов, Н. В. Верниковская, В. А. Чумаченко, Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации»: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 9. – С. 364–367.



## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НРП Mo НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ОКИСЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

*Иовик Ю.А.<sup>1</sup>, Кривцов Е.Б.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

Ухудшение качества сырья, поступающего на НПЗ, приводит к закономерному увеличению доли получаемых при перегонке вакуумных дистиллятов. Дальнейшая переработка данных фракций осложняется высоким содержанием в них смолисто-асфальтеновых веществ, а также металлов и гетероатомов (S, O, N) [1]. В настоящий момент для исследователей практический интерес представляют процессы, использующиеся как дополнительные к широко используемому в промышленности каталитическому крекингу, позволяющие подготовить сырье таким образом, чтобы снизить содержание в нем гетероэлементов, металлов и коксогенных компонентов.

Одним из альтернативных способов переработки тяжелого углеводородного сырья, позволяющих эффективно удалять полиароматические сернистые соединения и получать при этом дополнительные количества дистиллятных фракций, является комбинирование окисления и последующего крекинга. Данный метод представляет интерес, т.к. в окислительных процессах реакционная способность полиароматических сернистых соединений выше, чем у тиофена и бензотиофена, в противоположность их устойчивости в процессе гидрообессеривания [2, 3]. Кроме того, при окислении атома серы связь C-S становится менее прочной и легче разрушается при крекинге [4, 5]. Одним из существенных преимуществ предварительной окислительной обработки также является проведение процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Однако, в работе [6] показано, что предварительное окисление вакуумного газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты является недостаточно селективным процессом. На практике это приводит к тому, что в процессы крекинга вовлекаются не только окисленные серосодержащие соединения, но и продукты окисления ароматических углеводородов. В результате, из-за глубокой деструкции данных соединений существенными оказываются потери ценных компонентов вследствие газообразования. В связи с этим, необходимо дальнейшее изучение протекающих в подобных комбинированных процессах превращений окисленных соединений, а также исследование способов снижения потерь нефтепродуктов обусловленных газо- и коксообразованием.

Целью данной работы является исследование влияния добавки НРП молибдена на состав и качество продуктов термической обработки предварительно окисленного вакуумного газойля.

Окислительная обработка вакуумного газойля проводилась смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты, взятых в мольном соотношении 3:4. Использовалось экспериментально установленное оптимальное количество окислителя  $S_0:H_2O_2 = 1:5$ . Температура крекинга составляла 500 °С, продолжительность процесса – 60 мин. Наноразмерный порошок (НРП) молибдена добавляли в количестве 0,01 – 0,15 % мас. Удельная поверхность НРП молибдена составляет 3,3 м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц – 500 нм.

Результаты термической обработки вакуумного газойля в различных условиях в течение 60 мин представлены в таблице 1. Использование 0,05 % мас. НРП молибдена позволяет получить продукт сопоставимый по содержанию дистиллятных фракций и кокса с продуктами термообработки окисленного вакуумного газойля без добавки, сократив при этом газообразование на 40 % отн. Предположительно, применение данного количества добавки замедляет деструкцию высококипящих окисленных компонентов вакуумного газойля. В первую очередь, вероятно, замедляются реакции деалкилирования – именно за счет отщепления алкильных заместителей и образуются компоненты газообразных продуктов (углеводороды состава C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

**Таблица 1.** Состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля с добавкой НРП молибдена

Продолжительность	Содержание, % мас.							
	Г <sup>1</sup>	Ж <sup>2</sup> /S <sub>общ</sub>	К <sup>3</sup>	М <sup>4</sup>	С <sup>5</sup>	А <sup>6</sup>	НК–200 °С	200–360 °С
ИВГ <sup>7</sup>	–	100,0 / 2,02	–	91,3	8,6	0,1	0,0	18,5
Крекинг ИВГ <sup>7</sup>								
60 мин	8,9	90,8 / 1,89	0,3	81,3	8,8	0,7	34,2	40,0
Крекинг ОВГ <sup>8</sup> (условия окисления: 1:5, 90 мин.)								
60 мин	19,4	79,4 / 0,62	1,2	70,6	7,1	1,7	24,4	29,1
Крекинг ОВГ <sup>8</sup> с 0,05 % мас. добавкой НРП Молибдена								
60 мин	13,8	85,1 / 0,96	1,1	75,0	8,7	1,4	25,2	30,9

Примечание: 1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены, 7 – исходный вакуумный газойль; 8 – окисленный вакуумный газойль

Установлено, что при внесении оптимального количества добавки (0,05 % мас.) в составе жидких продуктов крекинга накапливаются низкомолекулярные ароматические сернистые соединения – тиофен и его гомологи. Содержание производных бензо- и дибензотиофена снижается, что также является преимуществом рассматриваемого способа предварительного облагораживания, т.к. реакционная способность тиофена и его производных при дальнейшей переработке гидрокаталитическими процессами, оказывается выше, чем у БТ и ДБТ.

Расчет структурно-групповых параметров смол и асфальтенов окисленного вакуумного газойля после крекинга в присутствии НРП молибдена подтверждает высказанные предположения о том, что данная добавка способствует замедлению реакций деалкилирования и ароматизации.

Полученные данные позволят углубить понимание термических превращений окисленных компонентов вакуумного газойля, что является важным этапом разработки технологической схемы переработки высокосернистых газойлей, основанной на комбинировании предварительного окисления и крекинга.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### Литература

1. T. Al-Attas, S. Ali, M. H. Zahir, et al., *Energy Fuels* 2019, **9**, 7917.
2. M. N. Hossain, H. Ch. Park, H. S. Choi, *J. Catal.* 2019, **9**, 229.
3. J. Li, Zh. Yang, S. Li, et al., *J. Ind. Eng. Chem.* 2020, **82**.
4. R. Weh, A. Klerk, *Energy Fuel* 2017, **6**, 6607.
5. R. Javadli, A. Klerk, *Appl. Petrochem. Res.* 2012, **1**, 3.
6. Y.A. Iovik, E. B. Krivtsov, *AIP Conf. Proc.* 2018, **2051**, 020107.

## НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА С УГЛЕВОДОРОДАМИ РАЗНЫХ КЛАССОВ НА АЛЮМОПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

*Казакова О.А., Голинский Д.В., Кроть О.В., Федоров А.Е., Затолокина Е.В.,  
Виниченко Н.В., Белый А.С.*

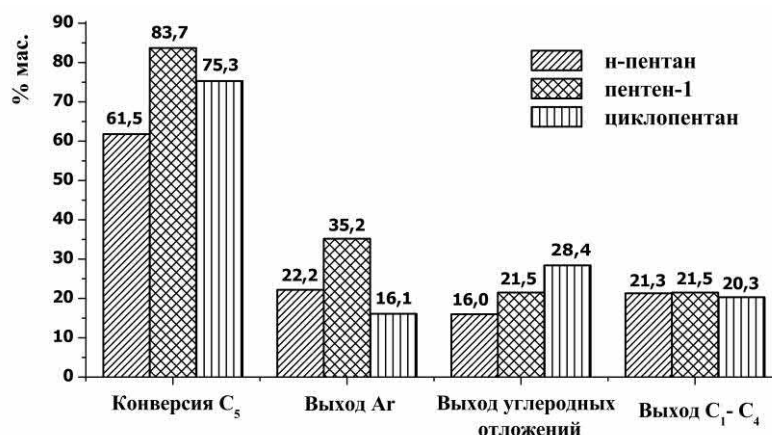
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Получение ароматических углеводородов (АУ) из метана (СН<sub>4</sub>) представляет собой актуальную задачу современного гетерогенного катализа. Большое внимание продолжает уделяться неокислительной дегидроароматизации метана с получением АУ на цеолитсодержащих катализаторах при температурах  $\geq 973$  К [1-2]. Однако данные разработки не реализованы в промышленных масштабах из-за низких выходов целевых продуктов (АУ) и быстрой дезактивации цеолитсодержащих каталитических систем при высоких температурах процесса. Предложенный нами ранее способ получения АУ (бензола и толуола) [3] заключается в активации метана на Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе с образованием на поверхности катализатора водорододефицитных СН<sub>x</sub>-частиц (где x составляет 1-3) и выделением в объем реактора Н<sub>2</sub> и совместном превращении активированного метана с *n*-пентаном в бензол и толуол в диапазоне температур 748-823 К в присутствии катализатора Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Цель данного исследования – изучение направлений совместного неокислительного превращения активированного СН<sub>4</sub> с С<sub>5</sub>-углеводородами разных классов (*n*-пентаном, пентеном-1, циклопентаном) на Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в диапазоне температур 748-823 К и определение доли АУ, полученных при участии активированного СН<sub>4</sub>.

Исследуемая система – нанесенный алюмоплатиновый катализатор с содержанием Pt 0,5 %мас. Физико-химические свойства катализатора были изучены с помощью комплекса современных методов анализа: низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, АЭС, хемосорбции СО и Н<sub>2</sub>, ПЭМ, ИКС, ИКС ДО. Адсорбционные испытания катализатора в отношении метана в диапазоне температур 748-823 К проводили в обогреваемом автоклаве по методике, описанной в [3]. Мольное соотношение СН<sub>4</sub>:Pt составляло 10:1. После образования активированных форм метана (СН<sub>x</sub>-частиц) для оценки каталитических свойств системы Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в совместной конверсии СН<sub>4</sub> с модельными С<sub>5</sub>-углеводородами в реакцию вводили один из С<sub>5</sub>-сореактантов (*n*-пентан, пентен-1, циклопентан) при одной из температур: 748, 773, 798 или 823 К. С<sub>5</sub>:Pt составляло 1:1 (моль/моль). Анализ продуктов совместного превращения активированного метана и С<sub>5</sub>-углеводорода осуществляли газохроматографическим методом и методом кулонометрического титрования (углеродные отложения). Для определения доли АУ, полученных с участием СН<sub>x</sub>-частиц, при их совместном превращении с модельными С<sub>5</sub>-углеводородами проводили изотопные эксперименты с использованием <sup>13</sup>СН<sub>4</sub> при 823 К. Количественный анализ стабильных изотопов в продуктах превращения осуществляли методом ХМС изотопных отношений.

Установлено, что количество хемосорбированного метана на 0,5%мас.Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе увеличивается с ростом температуры и составляет 0,4 моль СН<sub>4</sub>/моль Pt при 748 К и 1,7 моль СН<sub>4</sub>/моль Pt при 823 К. Количество выделившегося при активации метана водорода изменяется следующим образом: Н<sub>2</sub> (моль)/Pt (моль) равно 0,2 при 748 К и 2,5 при 823 К. Степень дегидрирования СН<sub>4</sub> увеличивается с ростом температуры: при 748 К отношение Н/С (ат./ат.) равно 2,9, а при 823 составляет 1,1. Установлен качественный и количественный состав продуктов совместного превращения

активированного  $\text{CH}_4$  с  $\text{C}_5$ -углеводородами разных классов в присутствии системы  $0,5\% \text{мас. Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в неокислительных условиях при 748-823 К. Показано, что циклические и ациклические пентены и пентадиены присутствуют в смеси продуктов превращения циклопентана и пентена-1. Вероятно, одной из стадий образования АУ является электрофильное присоединение  $\text{CH}_x$ -фрагментов к пентенам и пентадиенам. Значения конверсий  $\text{C}_5$ -углеводородов и выходы основных продуктов превращения при 823 К указаны на рисунке 1. Наибольший выход ароматических углеводородов при 823 К зафиксирован при совместной конверсии метана с пентеном-1 (35,2 %мас.) по сравнению с конверсией метана с *n*-пентаном (22,2 %мас.) и циклопентаном (16,1 %мас.). Низкий выход ароматических углеводородов при превращении  $\text{CH}_x$  с циклопентаном обусловлен тем фактом, что ненасыщенные цикланы, образующиеся при дегидрировании циклопентана, превращаются не в АУ, а переходят в кокс [4]. Анализ изотопного состава образовавшегося бензола показал, что при совместном превращении  $^{13}\text{CH}_x$  с *n*-пентаном, 39,8 % образовавшегося бензола содержат атом  $^{13}\text{C}$ . При совместном превращении  $^{13}\text{CH}_x$  с пентеном-1 только 20,1 % образовавшегося бензола содержат атом  $^{13}\text{C}$ , остальные 79,9 % бензола образуются без участия активированных форм метана, что связано с высокой реакционной способностью пентена-1.



**Рис.1.** Результаты совместного превращения активированного метана с  $\text{C}_5$ -углеводородами разных классов на катализаторе  $0,5\% \text{мас. Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в неокислительных условиях при 823 К

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

#### Литература

1. V. Ramasubramanian, H. Ramsurn, G.L.Price *J. Energy Chem.* 2019, **34**, 20.
2. M. Rahman, A. Infantes-Molina, A. Boubnov, S. R. Bare, E. Stavitski, A. Sridhar, S. J. Khatib, *J.Catal.* 2019, **375**, 314.
3. D. V. Golinskii, N. V. Vinichenko, V. V. Pashkov, I. E. Udras, O. V. Krol', V. P. Talzi A. S. Belyi *Kinet. Catal.*, **57**, 508.
4. J. Barbier *Appl. Catal.* 1986, **23**, 225.

## ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН НА ОКИСЛЕННОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ

*Княжева О.А., Бакланова О.Н., Булучевский Е.А., Журавлева М.В., Лавренов А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Пропилен является важным сырьем для производства целого ряда органических веществ, таких как полипропилен, изопропиловый спирт и др. Основными способами получения пропилена являются флюид-каталитический крекинг и пиролиз [1]. Однако данные процессы не могут в полной мере удовлетворить постоянно растущую потребность в пропилене. Дегидрирование пропана, как перспективный метод получения пропилена активно внедряется в последние годы. В качестве катализаторов дегидрирования используют нанесённые на минеральные носители ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и др) платиновые металлы и оксиды хрома. Данные катализаторы являются достаточно эффективными, достигая конверсии 40-47 % и селективности по пропилену 89-92 %. Однако, применение соединений хрома может приводить к загрязнению окружающей среды, а катализаторы на основе Pt имеют высокую стоимость, что ограничивает их использование [2]. Для решения данной проблемы в качестве катализаторов рассматриваются окисленные углеродные материалы, такие как активные угли, технический углерод и др., называемые карбокатализаторами [3]. Показано [4], что при использовании окисленного активного угля в реакции дегидрирования пропана выход пропилена составляет 38 % мас, что сопоставимо с результатами, полученными при использовании нанесенных катализаторов  $\text{CrO}_x$  и Pt. Установлено, что высокая каталитическая активность карбокатализатора обусловлена присутствием карбонильных групп, которые рассматриваются в качестве активных центров.

Целью настоящей исследования является окисление технического углерода в условиях механической активации и изучение его каталитических свойств в реакции дегидрирования пропана.

В качестве объекта исследования был выбран печной технический углерод (ТУ) ПЗ99, обладающий высокими значениями удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}=620 \text{ м}^2/\text{г}$  и высоким показателем структурности: абсорбция дибутилфталата (ДБФ) – 180 мл/100г.

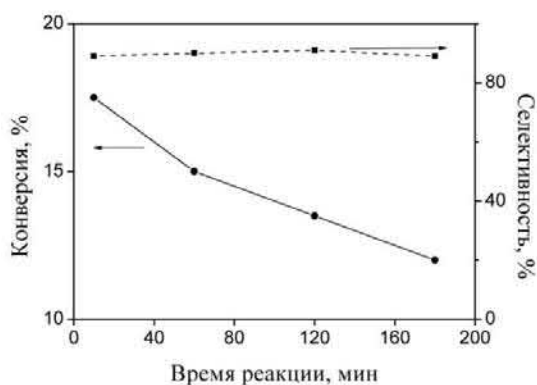
Для увеличения количества функциональных групп на углеродной поверхности была проведена механическая активация (МА) ТУ в планетарной мельнице АГО-2 (Россия) при ускорении мелющих тел 100g в окислительной среде. В качестве мелющих тел были использованы стальные шары диаметром 8 мм. Время МА составляло 3, 5, 10 и 15 мин.

Качественная оценка кислородсодержащих групп была проведена методом инфракрасной спектроскопии (ИКС). Определение количественного содержания кислотных кислородсодержащих функциональных групп на поверхности ТУ проводили методом кислотно-основного титрования, предложенным Бозмом [5]. Абсорбцию ДБФ до и после МА проводили по ASTM D 2414-04. Удельную поверхность углеродных материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77.4 К на приборе “СОРБОМЕТР”.

Показано, что МА ТУ ПЗ99 в течение 3 мин приводит к росту удельной поверхности с 620 до 1054  $\text{м}^2/\text{г}$ . По данным ИКС установлено, что в процессе МА в течение 3 мин увеличивается содержание кислородсодержащих групп с 0,11 до 0,23 мэкв/г, что сопровождается снижением рН водной суспензии с 8 до 4,8. Полученные

результаты согласуются с [6], где отмечено, что в процессе МА ТУ наблюдается образование на углеродной поверхности кислородсодержащих групп, в том числе карбонильных:  $-C=O$ .

Технический углерод, мехактивированный в течение 3 мин, был испытан в реакции дегидрирования пропана при следующих условиях: температура реакции  $550^{\circ}C$ , атмосферное давление, газовая смесь пропан:аргон 1:1. На рис. 1 представлена зависимость конверсии пропана и селективности по пропилену от времени реакции при использовании в качестве катализатора окисленного ТУ марки П399, на поверхности которого находятся  $0,23$  мэкв/г кислородсодержащих групп.



**Рис. 1.** Зависимость конверсии пропана и селективности по пропилену от времени реакции при использовании в качестве катализатора окисленного технического углерода марки П399

Как видно из рис.1, конверсия пропана в присутствии карбокатализатора в первые 10 мин находится на уровне 17,5 %, дальнейшее увеличение времени реакции до 180 мин приводит к снижению данного показателя до 12 %. При этом селективность по целевому продукту на протяжении всего времени реакции находится на уровне 90 %.

На первой стадии происходит адсорбция пропана на карбокатализаторе, обладающего развитой удельной поверхности  $1054$  м<sup>2</sup>/г. Далее протекает реакция дегидрирования пропана на активных центрах  $C=O$ , образовавшихся в процессе окисления технического углерода методом механической активации в окислительной среде. Однако при увеличении времени реакции наблюдается снижение активных центров, в результате чего происходит уменьшение конверсии пропана.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9)

#### Литература

1. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 2007, **127**, 113-131.
2. F. Jiang, L. Zeng, S. Li, G. Liu, S. Wang, J. Gong, *ACS Cata.* 2014, **5**, 438.
3. Z.-P. Hu, D. Yang, Z. Wang, Z.-Y. Yuan, *Chin. J. Catal* 2019, **40**, 1233.
4. L. Liu, Q.F. Deng, B. Agula, X. Zhao, et. al, Z.Y. Yuan, *Chem. Commun.* 2011, **47**, 8334.
5. H. P. Boehm, *Carbon* 1994, **32**, 759.
6. O. N. Baklanova, O. A. Knyazheva, A. V. Lavrenov, et. al, *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, **279**, 193.

## НИКЕЛЬ СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

*Кобзарь Е.О.<sup>1</sup>, Степанова Л.Н.<sup>1,2</sup>, Бельская О.Б.<sup>1,3</sup>, Леонтьева Н.Н.<sup>1</sup>, Гуляева Т.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

<sup>2</sup>*Омский государственный университет, ул. Нефтезаводская, 11, Омск, Россия*

<sup>3</sup>*Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, Россия*

Каталитическое гидрирование ароматических альдегидов является важным промышленным процессом, позволяющим получить ценные химические продукты. Так, при гидрировании фурфурола образуются фурфуриловый (ФС) и тетрагидрофурфуриловый (ТГФС) спирты, а также тетрагидрофурфуrol (ТГФ), имеющие широкое применение в качестве добавок в моторное топливо и при производстве смол. Бензиловый спирт (БС), получаемый при гидрировании бензальдегида, используется в качестве растворителя, в парфюмерии и при производстве различных фармацевтических препаратов. Эффективными катализаторами для данных процессов являются системы, содержащие никель в качестве активного компонента. Перспективными никель-содержащими катализаторами для реакций гидрирования ароматических альдегидов являются системы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Их уникальной особенностью является возможность введения гидрирующего металла в структуру СДГ на стадии синтеза, что будет способствовать его равномерному распределению и высокой дисперсности, и, как следствие, высокой каталитической активности соответствующих систем. Существует большое разнообразие методов синтеза СДГ, самым распространённым из которых является соосаждение. Достоинствами данного способа синтеза являются простота и воспроизводимость состава синтезируемых соединений. Однако он весьма длителен и требует утилизации большого количества вод щелочного характера. Поэтому представляет интерес изучение других методов синтеза никель содержащих СДГ.

Целью данной работы было исследование влияния локализации никеля (закрепление на поверхности и включение в структуру), его количества в составе СДГ (соотношения Ni/(Ni+Mg)), метода синтеза (соосаждение, гидротермальный и гидротермальный на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на селективность образования продуктов в реакциях гидрирования ароматических альдегидов: фурфурола и бензальдегида.

При синтезе MgNiAl-СДГ методом соосаждения водные растворы, содержащие Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, добавляли по каплям при перемешивании к раствору Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при pH=10 и температуре 60°C. Варьировали соотношение Ni/(Ni+Mg) = 0.3, 0.5 и 1 в образцах при постоянном отношении M<sup>2+</sup>/Al = 4. Синтез СДГ гидротермальным методом заключался в выдерживании в стальном автоклаве при повышенной температуре раствора, содержащего Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и карбамид. Для закрепления СДГ на поверхности оксида алюминия к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавляли рассчитанные объемы насыщенных растворов солей Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и/или Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и карбамид, после чего выдерживали в автоклаве 3 часа при 120°C. Так были получены образцы с общим содержанием двухвалентных металлов на оксиде алюминия 5% и соотношением Ni/(Ni+Mg) = 0.3, 0.5 и 1. Нанесенные катализаторы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/MgAl-СДГ, с

соотношением Mg/Al равным 2, 3 и 4 с общим содержанием Ni = 10 мас.% ,готовили методом пропитки выбранных носителей по влагоемкости.

Содержание металлов в катализаторах контролировали методом АЭС-ИСП (Varian 710-ES.). Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре D8 Advance («Bruker»). Процесс восстановления никеля в образцах был изучен методом ТПВ (AutoChem-2920 (Micromeritics)). Исследование каталитической активности проводили на установке для гидрирования альдегидов при повышенном давлении. Перед реакцией образцы подвергали окислительной, затем восстановительной обработке в токе водорода при 600°C. Гидрирование фурфурола проводили в течение 220 минут при давлении 2,0 МПа, температуре 90 °С и концентрации фурфурола в водном растворе 5 масс.%. Гидрирование бензальдегида проводили в течение 60 минут при давлении 0,5 МПа, температуре 50°C и концентрации в спиртовом растворе 5%. Качественный состав устанавливали методом хромато-масс-спектрометрии. Количественный состав анализировали на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 с капиллярной колонкой VB-WAX в режиме программирования температуры.

Исследование химического состава синтезированных систем подтвердило соответствие экспериментальных и расчетных значений содержания металлов, что свидетельствует о полноте протекания реакции между исходными компонентами вне зависимости от выбранного метода синтеза. Согласно данным РФА, структура СДГ, полученных различными методами, соответствует структуре гидротальцита с характерным набором рефлексов. При этом пики на дифрактограммах систем, при синтезе СДГ на поверхности оксида алюминия, являются более размытыми и менее интенсивными по сравнению с пиками на дифрактограммах аналогичных образцов, синтезированных соосаждением. Это может свидетельствовать об увеличении дисперсности никеля в СДГ.

Активность катализаторов, а также селективность образования продуктов реакции в значительной степени зависит от локализации никеля в структуре носителя. Так, закрепление никеля на поверхности оксида алюминия и СДГ различного состава (Mg/Al = 2, 3, 4), по-видимому, приводит к формированию больших по размеру частиц. Эти катализаторы проявили незначительную активность в реакциях. Лишь при локализации никеля непосредственно в структуре массивных СДГ происходит значительное увеличение активности соответствующих катализаторов. При этом в зависимости от доли никеля в структуре, а также общего соотношения  $M^{2+}/Al$ , меняется распределение продуктов реакции. Так, полная конверсия альдегидов наблюдается при использовании катализаторов с соотношением  $M^{2+}/Al = 4$ .

**Таблица 1.** Каталитические свойства образцов на основе Ni-содержащих СДГ в реакции гидрирования фурфурола.

Ni/(Ni+Mg)	Конверсия фурфурола, %	Выход продуктов, %		
		ФС	ТГФС	ТГФ
0.3	100	35	65	-
0.5	91	47	45	6
1	17	94	3	3

В случае гидрирования фурфурола с увеличением доли никеля в составе катализатора происходит уменьшение степени его превращения, а также снижение селективности образования тетрагидрофурфурилового спирта и увеличение выхода фурфурилового спирта (Табл 1).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).



# ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА MoVTeNbO КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

*Ковалёв Е.П.<sup>1,2</sup>, Лазарева Е.В.<sup>1</sup>, Бондарева В.М.<sup>1</sup>, Свиницкий Д.А.<sup>1,2</sup>,  
Иценко А.В.<sup>1,2</sup>, Марчук А.С.<sup>1,2</sup>, Кардаш Т.Ю.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия  
<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

## Введение

Этилен является ценным сырьем в химической промышленности, его производство основано на пиролизе углеводородов в присутствии перегретого водяного пара. Однако, этот процесс имеет ряд существенных недостатков, таких как высокая энергоёмкость и выход этилена менее 50%. Каталитическое окислительное дегидрирование этана (ОДЭ) может быть альтернативой существующим процессам получения этилена. Смешанные оксиды MoVTeNb являются одними из наиболее перспективных катализаторов для ОДЭ [1,2], их эффективность связывают с присутствием орторомбической M1 фазы. Цель данной работы – повышение выхода этилена путем введения модифицирующих добавок в структуру MoVTeNb оксидов.

## Экспериментальная часть

Катализаторы состава  $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}Mo_{0-0.15}O_x$  (M=Se, Mn, Nd, Ge, Ga) получали путем смешения водных растворов исходных реагентов с последующей сушкой и прокалкой в комбинированном режиме - кратковременно в токе воздуха при 310°C и, затем, в токе He при 560°C в течение 2 часов [3].

Синтезированные образцы были охарактеризованы набором физико-химических методов (РФА, РФЭС, БЭТ, ПЭМ и атомно-абсорбционная спектроскопия).

Каталитические свойства определяли при атмосферном давлении в проточной установке с on-line хроматографическим анализом в следующих условиях: температура реакции - 400°C, состав исходной реакционной смеси - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>= 10:10:80 (% об.), время контакта – 0,5-25,0 сек.

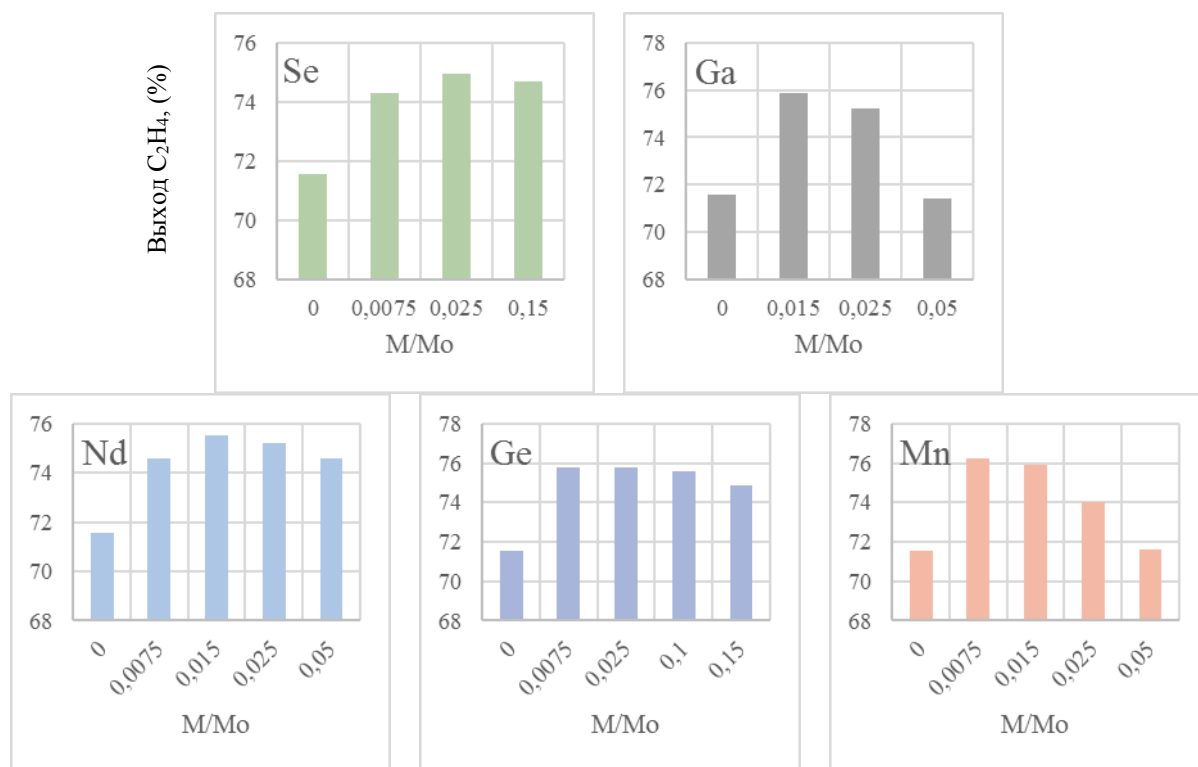
## Результаты и обсуждения

Химический состав прокаленных катализаторов соответствует заданному при синтезе для всех модифицированных катализаторов за исключением серии с Se, для которой по мере роста температуры прокалики происходит уменьшение количества селена, вплоть до его полного удаления [4]. Удельная поверхность всех образцов находится в пределах  $6 \pm 1$  м<sup>2</sup>/г, морфология частиц представлена преимущественно крупными (до 500 Нм) хорошо кристаллизованными частицами в виде пластин. С ростом количества введенных добавок наблюдается постепенное уменьшение соотношения фаз M1/M2, при этом содержание активной M1 фазы остаётся не менее 80%.

Независимо от природы и содержания введение модификатора не влияет на селективности по продуктам реакции (этилену и оксидам углерода) в области низких конверсий этана. При увеличении степени превращения этана селективности отличаются от таковых, характерных для немодифицированного MoVTeNbO катализатора. Отличие, в первую очередь, заключается во влиянии добавок на процесс доокисления этилена с образованием оксидов углерода.

На Рис. 1 представлены зависимости выхода по целевому продукту – этилену от количества и природы вводимой добавки при одинаковой конверсии этана ( $\approx 93\%$ ).

При введении небольшого количества добавок ( $M \leq 0.015$ ) выход этилена возрастает (на  $\sim 4\%$ ), а при дальнейшем увеличении количества модификатора происходит более или менее заметное уменьшение выхода. С учетом данных об ионных радиусах катионов добавок и их электроотрицательности можно полагать, что добавки, локализованные в каналах фазы M1, влияют на акцепторные свойства катионов «матрицы» (V, Mo и Te), снижая прочность связи адсорбированного этилена.



**Рис. 1.** Зависимость выхода по этилену от количества вводимой добавки при конверсии этана 93%

Таким образом, модифицирование MoVTeNbO катализатора добавками Se, Mn, Nd, Ge, Ga способствует увеличению селективности по этилену в области высоких конверсий, что обусловлено снижением вклада от процесса его доокисления. В результате достигаемый выход этилена превышает 75%.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 17-73-20073.

#### Литература

1. T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **112** (1997) 473.
2. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola // *Cat. Today* **127** (2007) 113.
3. E. Ishchenko, R. Gulyaev, T. Kardash, et al., *Appl. Catal. A Gen.*, **534** (2017), 58-69.
4. T. Y. Kardash, E. V. Lazareva, D. A. Svintsitskiy, et al. *Kinet Catal.* **60** (2019), 355-365.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ Pd-M/«СИБУНИТ» КАТАЛИЗАТОРОВ (M: Mo, Ga, Zn) В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА

*Ковеза В.А., Кошечкина Ю.О., Булчевский Е.А., Лавренов А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Растительная биомасса на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных источников возобновляемого сырья для производства моторных топлив и других полезных продуктов. Лигнин, входящий в состав лигноцеллюлозной биомассы, подвергают деполимеризации с получением смеси кислородсодержащих продуктов в основном фенольной природы, называемых «бионефтью»[1]. Вследствие высокого содержания кислорода бионефть обладает рядом нежелательных свойств, таких как высокая кислотность и вязкость, низкая термическая стабильность[2]. Для снижения содержания кислорода бионефть подвергают процессу гидродеоксигенации (ГДО)[3]. Для решения данной проблемы целесообразно использование бифункциональных катализаторов.[4]

В данной работе в качестве катализаторов ГДО гваякола были исследованы палладий содержащие системы на основе композитного углеродного носителя «СИБУНИТ», модифицированные галлием, цинком и молибденом. Металлы наносили из водных растворов методом пропитки по влагоемкости. Во всех образцах соотношение металлов по массе равно 1. Далее катализаторы сушили и активировали в токе водорода (60 мл/мин) для последующей подачи сырья в процесс ГДО, более подробно все условия указаны в таблице 1.

**Таблица 1.** Препараты, условия сушки и активации катализаторов

Катализатор	Препарат	Температура сушки, °С	Время сушки, ч	Температура восстановления, °С	Время восстановления, ч
1% Pd/Sib	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	120	4	350	4
1% Mo/Sib	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	60	12	450	2
2% PdMo/Sib	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	60	12	450	2
2% PdGa/Sib	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	120	4	400	2
2% PdZn/Sib	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120	4	500	2

Испытания проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при давлении водорода 3 МПа, температурах 300 °С. Массовая скорость подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение H<sub>2</sub>: гваякол 40. Длительность экспериментов составляла 4 ч. В качестве сырья использовали 10 мас.% раствор гваякола в декане. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали методом ГЖХ. В жидких продуктах реакции определяли следующие группы веществ: кислородсодержащие (фенол, анизол, циклогексанон, циклогексанол, метоксициклогексан), ароматические углеводороды (бензол, толуол), циклоалканы (циклогексан, метилциклогексан, циклопентан, метилциклопентан).

Проведённые испытания показали, что на катализаторах 1% Pd/Sib, 2% PdMo/Sib конверсия гваякола составляет 100%. Добавление Ga и Zn к палладиевому катализатору

привело к резкому снижению конверсии гваякола на 49 % и 76 % соответственно. (рис. 1). На катализаторе 1% Pd/Sib преимущественно образуются продукты гидрирования ароматического кольца (70,7 масс. %). С добавлением Mo к палладиевому катализатору значительно снижается количество кислородсодержащих соединений в продуктах ГДО (2,2 масс. %) и увеличивается содержание циклоалканов (93,2 масс. %) (рис. 2).

Для доказательства бифункциональности катализатора 2% PdMo/Sib был проведён сравнительный анализ продуктов реакции образцов PdMo/Sib, Pd/Sib и Mo/Sib. На катализаторе Mo/Sib при условии низкой конверсии преобладает содержание кислородсодержащих ароматических соединений меньшей молекулярной массы чем гваякол т.е. продуктов деокисигенации. Напротив, на Pd/Sib преобладает содержание продуктов гидрирования ароматического кольца. В результате на катализаторе PdMo/Sib содержание циклоалканов составило 93,2 масс. % что значительно отличается от результатов на Pd/Sib и Mo/Sib 20,5 масс. % и 2,3 масс. % соответственно, что является косвенным подтверждением бифункциональности катализатора и синергетического эффекта добавки Mo к Pd.

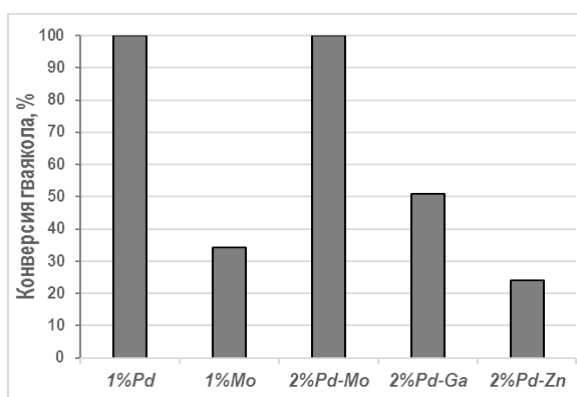


Рис. 1. Конверсия гваякола на исследуемых катализаторах

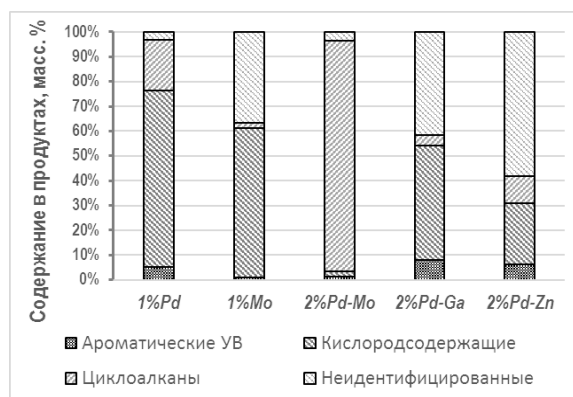


Рис. 2. Групповой состав продуктов реакции ГДО на исследуемых катализаторах

В результате проведенных исследований установлено, что катализаторы 1% Pd/Sib и 2% PdMo/Sib при температуре 300 °С, давлении водорода 3 МПа и массовой скорости подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup> обеспечивают полную конверсию гваякола. Наблюдается различное влияние добавок Mo, Zn, Ga к палладиевому катализатору. Добавка Mo значительно увеличила выход циклоалканов, а добавка Zn и Ga снизила общую конверсию гваякола с незначительным содержанием циклоалканов. Катализатором, обеспечивающим практически полную деокисигенацию гваякола, является образец 2 % PdMo/Sib.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490025-0). Физико-химические исследования выполнены с применением научного оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

#### Литература

1. М. Tymchyshyn, Z. Yuan, Y. Zhang, C. C. Xu, *Fuel* 2019, 254.
2. F. De Miguel Mercader, M. J. Groeneveld, S. R. A. Kersten, R. H. Venderbosch, J. A. Hogendoorn, *Fuel* 2010, **89**, 2829–2837.
3. S. Kim, E. E. Kwon, Y. T. Kim, S. Jung, H. J. Kim, G. W. Huber, J. Lee *Green Chem.* 2019, **21**, 3715–3743.
4. D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, M. Rodríguez-Cuadrado, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón *Appl Catal A Gen.* 2017, **547**, 86–95.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $(Ce_{1-x}M_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$ ( $M = La, Mg$ ) В РЕАКЦИИ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Кореньюк А.Ю.<sup>1</sup>, Шляхтина А.С.<sup>1</sup>, Матус Е.В.<sup>1,2</sup>, Сухова О.Б.<sup>2</sup>, Керженцев М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

Применение  $CO_2$  в качестве сырья для химических процессов является актуальной задачей, направленной на решение вопросов экологической безопасности и рационального природопользования [1]. Пароуглекислотная конверсия метана позволяет утилизировать два парниковых газа ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ) и получать в качестве целевого продукта синтез-газ (смесь  $CO$  и  $H_2$ ), используемый для производства синтетических жидких углеводородов (продуктов синтеза Фишера–Тропша) и базовых химических продуктов (водорода, метанола и аммиака). При разработке катализаторов для данного процесса важным является стабилизация активного компонента в высокодисперсном состоянии, обеспечивающем устойчивость материала к зауглероживанию. Оксидные системы  $(Ce_{1-x}M_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$  ( $M = La, Mg$ ) – перспективные катализаторы для риформинга углеводородного сырья [2], в которых активный компонент  $Ni^0$  формируется при разрушении исходного твердого раствора в ходе *in-situ* активации материала в восстановительной среде. Целью данной работы являлось исследование каталитических свойств оксидов  $(Ce_{1-x}M_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$  ( $M = La, Mg$ ) в реакции пароуглекислотной конверсии метана.

Синтез оксидов  $(Ce_{1-x}M_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$  ( $M = La, Mg$ ) осуществляли методом сложноэфирных полимерных предшественников. Реакцию проводили в проточной системе с газохроматографическим анализом реакционной смеси, при 600-800°C и мольном соотношении реагентов  $CH_4:CO_2:H_2O:He = 1.0/0.81/0.38/2.8$  и времени контакта 0.15 с. Проведен скрининг катализаторов в реакции пароуглекислотного риформинга метана в зависимости от состава оксидной матрицы. Показано, что при температуре реакции 750°C увеличение выхода водорода ( $Y_{H_2}$ ) наблюдается в следующем ряду:  $CeO_2 < Ce-La-O < Ce-Mg-O$ . Отмечено, что при модифицировании оксида церия лантаном мольное соотношение  $H_2/CO$  снижается ( $1.4 \rightarrow 1.1$ ), а магнием, напротив, повышается ( $1.4 \rightarrow 1.6$ ). Наиболее высокие показатели процесса достигнуты в присутствии образца  $(Ce_{0.5}M_{0.5})_{0.8}Ni_{0.2}O_{1.4}$ :  $X_{CH_4} = 92\%$ ,  $X_{CO_2} = 73\%$ ,  $Y_{H_2} = 93\%$ ,  $Y_{CO} = 91\%$ . Проведено сопоставление функциональных свойств и физико-химических характеристик образцов до и после реакции, полученных с помощью комплекса методов (термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, термопрограммируемое восстановление водородом).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-53-45012 ИНД\_а).

### Литература

1. V. Middelkoop, T. Slater, M. Florea, F. Neațu, S. Danaci, V. Onyenkeadi, K. Boonen, B. Saha, I.-A. Baragau, S. Kellici, *Journal of Cleaner Production* 2019, **214**, 606.
2. E. V. Matus, A. S. Shlyakhtina, O. B. Sukhova, I. Z. Ismagilov, V. A. Ushakov, S. A. Yashnik, A. P. Nikitin, P. Bharali, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, *Kinetics and Catalysis* 2019, **60**, 221.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ПЛАТИНЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Pt/25%WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

*Кошечкина Ю.О., Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Ужесточение требований к качеству дизельного топлива с ростом добычи «тяжелой» высокосернистой нефти приводит к необходимости поиска альтернативных источников сырья. Возобновляемое растительное сырье может являться перспективным источником для получения экологически чистых компонентов моторных топлив. Применение технологий каталитической гидропереработки позволяет использовать получаемые биотоплива, не содержащие сернистых и полиароматических соединений, в современных двигателях внутреннего сгорания без их дополнительного переоборудования [1].

В работе представлены результаты по исследованию влияния природы предшественника гидрирующего компонента катализатора на ключевые показатели и направления превращения в процессе гидродеоксигенации растительного масла. Катализаторы получены методом пропитки по влагоемкости фракции (0,2-0,5 мм) носителя 25%WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WA-25) [2] растворами предшественников: гексахлорплатиновой (IV) кислоты H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Pt<sub>a</sub>), тетраамминплатинохлорида (II) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (Pt<sub>к</sub>) и карбонила платины [Pt(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Pt<sub>н</sub>) с последующей термической обработкой при 120 °С и 500 °С. Содержание платины во всех образцах катализаторов составляло 2 масс. %. Полученные образцы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ТПВ-H<sub>2</sub>, ТПД-NH<sub>3</sub>, импульсной хемосорбции. Непосредственно перед экспериментом образцы катализаторов сушили при температуре 120 °С и восстанавливали при 500 °С в токе водорода. Каталитические испытания проводили на проточной установке в реакторе с неподвижным слоем катализатора в течение 24 часов при температуре 380 °С, давлении водорода 4,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup> и объемном соотношении водород : сырье равном 2500 нм<sup>3</sup>:м<sup>3</sup>. В качестве сырья использовано рафинированное подсолнечное масло. Газообразные и жидкие продукты реакции анализировали методами ГЖХ, ХМС и ЯМР.

Согласно результатам физико-химических методов исследований, полученный носитель является мезопористым материалом ( $d_{cp}=8,9$  нм) и характеризуется высоким уровнем общей кислотности ( $N_{KIC}=410$  мкмоль NH<sub>3</sub>/г) и количеством Бренстедовских кислотных центров на поверхности по методу спектроскопии ЭПР молекул зондов перилена ( $2,6 \cdot 10^{16}$  спин/м<sup>2</sup>) [2]. Удельная поверхность носителя, рассчитанная по методу БЭТ, составляет 148 м<sup>2</sup>/г. Методом импульсной хемосорбции H<sub>2</sub> установлено, что для всех образцов наблюдается низкое значение дисперсности нанесенного металла. При этом дисперсность платины зависит от типа предшественника и увеличивается в ряду Pt<sub>к</sub> (4%) < Pt<sub>н</sub> (11%) < Pt<sub>a</sub> (17%).

Проведённые испытания показали, что все катализаторы обеспечивают полную степень превращения и деоксигенацию сырья с выходом углеводородов дизельной фракции на поданное масло 64,2-81,1 масс.% (рис. 1). В зависимости от природы предшественника их выход снижается от 78,3-81,1 масс.% (Pt<sub>a</sub>/WA-25) до 64,2-68,1 масс.% (Pt<sub>к</sub>/WA-25). Для всех систем в первые часы эксперимента наблюдается интенсивное протекание вторичных реакций крекинга и гидрогенолиза,

сопровождается высокими выходами углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> (16,1-33,8 масс.%) и газов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (4,3-11,3 масс.%). Выход углеводородов C<sub>21+</sub> возрастает с течением времени, что обусловлено ухудшением гидрирующей способности катализаторов и участием промежуточных продуктов процесса в реакциях этерификации, конденсации и олигомеризации.

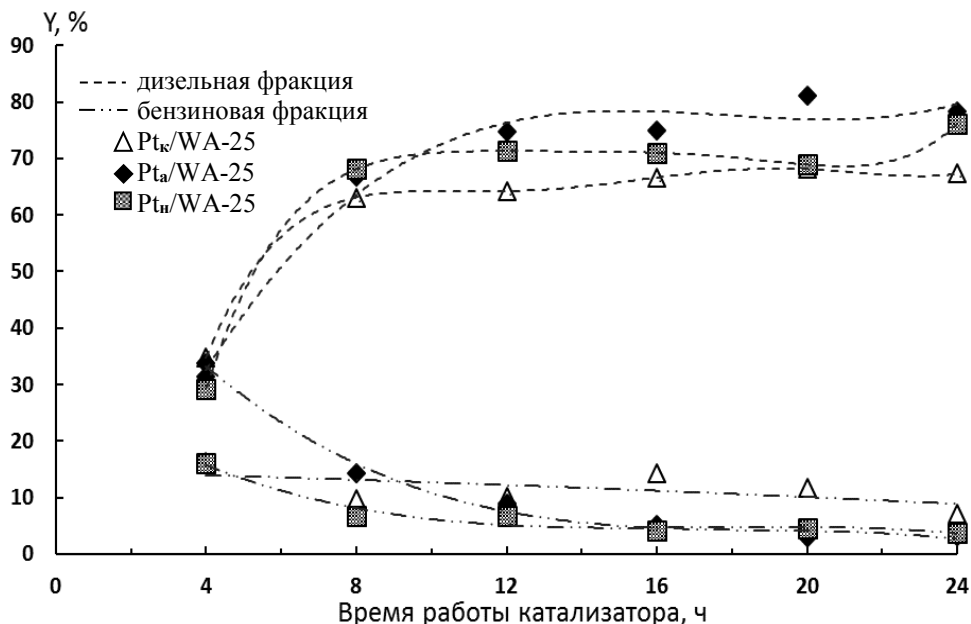


Рис. 1. Выходы продуктов ГДО подсолнечного масла

Групповой состав продуктов представлен преимущественно алифатическими (алканы нормального и изо-строения), непредельными (алкены) и ароматическими (моно- и бициклические) углеводородами. Общее содержание непредельных соединений в жидком углеводородном продукте (выраженное в г I<sub>2</sub>/100 г) возрастает со снижением дисперсности металла от 1,1 (Pt<sub>α</sub>/WA-25) до 3,6 (Pt<sub>κ</sub>/WA-25). С увеличением продолжительности эксперимента их концентрация растет вследствие закоксовывания активных металлических центров и снижения активности катализаторов в реакциях гидрирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3). Физико-химические исследования выполнены с применением научного оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

#### Литература

1. М. Ж. Махмудов, Р. Р. Хайитов, Г. Р. Нарметова, *Молодой ученый* 2014, **21**, 179-181.
2. А. А. Непомнящий и др., *Журнал прикладной химии* 2017, Т. **90**, **12**, 1613-1622.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ. ЭФФЕКТ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

*Охлопкова Л.Б.<sup>1</sup>, Кравченко К.А.<sup>1</sup>, Керженцев М.А.<sup>1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт углехимии и химического материаловедения, ФИЦ угля и углехимии СО РАН, пр. Советский, 18, Кемерово, Россия*

Селективное гидрирование тройной связи является важным классом химических реакций для производства фармацевтических препаратов и парфюмерной продукции. Главной проблемой в этом типе реакций является контроль селективности и уменьшение скорости побочной реакции гидрирования двойной связи. В этой работе реакция жидкофазного гидрирования тройной связи была исследована в микрокапиллярном реакторе. Эта технология представляет собой шаг вперед по сравнению с существующими технологиями гидрирования, потому что она обеспечивает экологичность процесса, управление временем контакта и высокую скорость тепло- и массопереноса. Катализаторы на основе наноструктурированного оксида с внедренными наночастицами были синтезированы в виде покрытий на внутренней поверхности микрокапиллярного реактора.

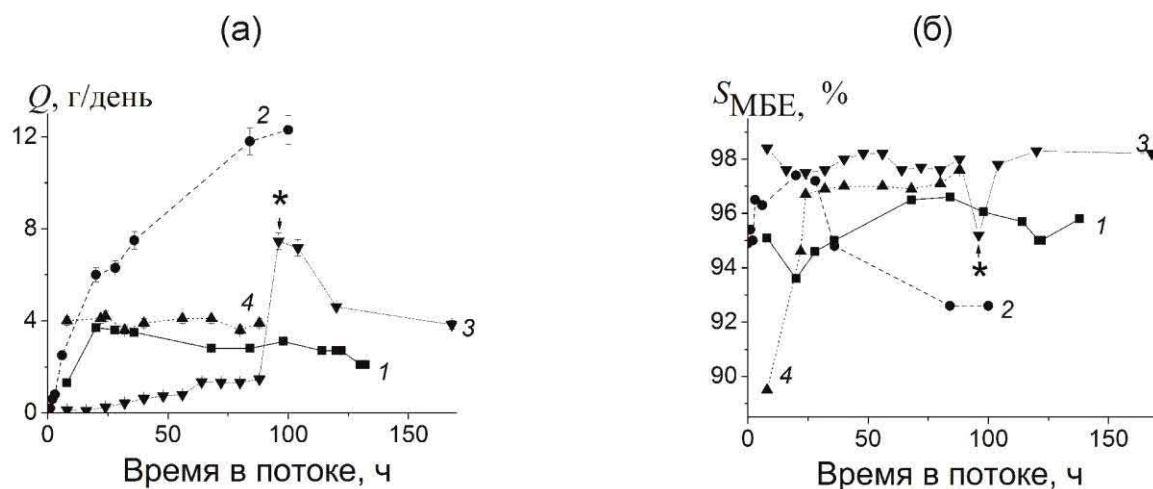
Известно, что каталитические свойства наночастиц зависят от их размера и формы, которые, в свою очередь, определяются особенностями взаимодействия нанесенного металла и оксидной матрицы. Носитель не только оказывает влияние на распределение металла, структуру и морфологию частиц металла, площадь поверхности и распределение пор, но и участвует в эффектах внутреннего массопереноса. Носитель может также изменить производительность катализатора через электронные взаимодействия. Наряду с данным эффектом, мультикристаллические оксидные покрытия на основе диоксида титана ( $Ti_{1-x}M_xO_{2+y}$ ,  $M = Ce, Zr, Zn$ ) имеет ряд преимуществ, а именно, повышенная механическая прочность, химическая и термическая устойчивость. Важно отметить, что свойства сложных оксидов на основе диоксида титана можно целенаправленно регулировать путем вариации допирующего катиона ( $M$ ), мольного отношения  $M/Ti$ . Это, в свою очередь, открывает возможность управлять дисперсностью и окислительно-восстановительными свойствами активного металла, и, соответственно, показателями каталитической реакции. Данная работа посвящена выявлению механизма влияния состава носителя на каталитическое поведение  $PdZn$  наночастиц в реакции гидрирования ацетиленовых спиртов.

Упорядоченные мезопористые модифицированные композиты  $Ti_{1-x}M_xO_{2+y}$  были синтезированы методом самосборки, индуцированной испарением, при варьировании молярного отношения  $Ti/M$  с использованием изопророксида титана, оксихлорида циркония, нитрата церия и ацетата цинка в качестве предшественников и триблок-сополимера F127 в качестве темплата [1, 2]. Структура и текстура носителя и его термостабильность были систематически изучены методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Каталитические покрытия с 1 вес.%  $PdZn/Ti_{1-x}M_xO_{2+y}$  ( $M = Ce, x = 0,95; Zr, x = 0,8; Zn, x = 0,2$ ) были синтезированы на внутренней поверхности капиллярного реактора диаметром 0,53 мм и длиной 10 м. Покрытия были испытаны в селективном гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) при 333 К и 1 атм  $H_2$ . Кинетические



параметры модели Ленгмюра – Хиншельвуда были рассчитаны с использованием программного обеспечения Матлаб .

Начальная производительность микрокапиллярного реактора (Q) ( $t \leq 32$  ч) увеличивается в ряду  $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{1.8} < \text{PdZn/TiO}_2 \sim \text{PdZn/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2 < \text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (рис. 1) из-за утолщению покрытия  $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ . Селективность по МБЕ при  $t = 32$  ч уменьшается в ряду  $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{1.8} > \text{PdZn/TiO}_2 > \text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2 > \text{PdZn/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ . Более низкая селективность по 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ) на наночастицах PdZn, внедренных в матрицу оксида титана-церия, обусловлена увеличением отношения констант адсорбции алкена и алкина. Напротив, уменьшение отношения констант адсорбции алкена и алкина и алкена и алкана приводит к увеличению селективности покрытия на основе оксидов титана-цинка. Активность возрастает, а селективность уменьшается с увеличением времени реакции для смешанных покрытий из оксидов титана-циркония и титана-цинка. Противоположные закономерности были получены для покрытия из оксида титана-церия. Активность немного уменьшается, а селективность увеличивается с увеличением времени реакции в результате окисления  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$ .  $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  покрытие был наиболее активным (3.8 гМБЕ в день) селективным по МБЕ (98.2%) при длительном испытании до 168 часов. Выдержка покрытия на воздухе при комнатной температуре в течение 10 суток привела к обратимому повышению активности и снижению селективности. Каталитические показатели покрытия были восстановлены в реакционном потоке раствора МБИ в метаноле и водорода в течение 24 часов.



**Рис. 1.** Влияние времени работы на производительность реактора (а) и селективность МБЕ (б) при гидрировании МБИ на  $\text{PdZn/Ti}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$  (1),  $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (2),  $\text{PdZn/Ti}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{1.8}$  (3) и  $\text{PdZn/TiO}_2$  (4).  
\*- воздух, 293К, 240ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетного проекта No. АААА-А17-117041710090-3 для Института катализа СО РАН.

#### Литература

1. L. B. Okhlopko, M. A. Kerzhentsev, Z. R. Ismagilov, *Kinetics and Catalysis* 2019, **60**, 1.
2. L. B. Okhlopko, M. A. Kerzhentsev, Z. R. Ismagilov, *Surf. Eng.* 2015, **31**, 78.

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ СУСПЕНЗИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Куренкова А.Ю.<sup>1</sup>, Козлова Е.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

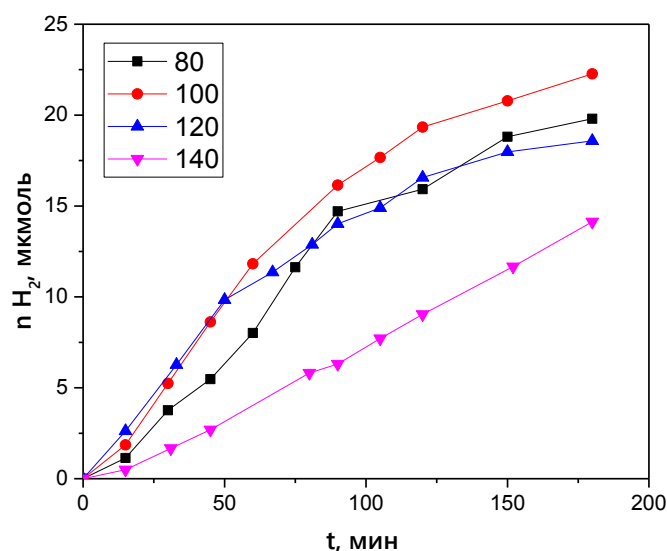
Преобразование солнечной энергии вызывает большой интерес исследователей по всему миру, что подтверждается ростом публикаций по данной тематике [1]. Переход на альтернативные источники энергии будет способствовать снижению негативного воздействия на окружающую среду, связанного с переработкой горючих ископаемых. Среди альтернативных видов топлива, водород рассматривается как наиболее перспективный. К сожалению, в настоящее время основным способом получения водорода является риформинг природного газа, распространение которого в природе, как и других горючих ископаемых, ограничено. Кроме того, данный процесс проводится при повышенных температурах, что требует дополнительных затрат.

Одним из перспективных методов является использование солнечной энергии для выделения водорода из воды и водных растворов различных органических веществ. Данный процесс происходит в присутствии полупроводниковых фотокатализаторов и под действием светового излучения. Особый интерес представляет использование широко распространённых компонентов биомассы в качестве субстрата для выделения водорода. В этом случае водород может быть получен с использованием только возобновляемых источников энергии: воды, солнечного излучения и биомассы. В качестве катализаторов для выделения водорода под действием видимого света, составляющую большую часть солнечного спектра, обычно используются материалы на основе CdS, поскольку данное соединение обладает подходящей зонной структурой для проведения целевого процесса. Добавление к CdS более широкозонных полупроводников, например, ZnS, приводит к образованию твёрдых растворов и позволяет варьировать ширину запрещенной зоны и положения валентной зоны и зоны проводимости. Оптимальное сочетание этих параметров способствует увеличению скорости выделения водорода. Кроме того, положительное влияние на активность образца оказывает гидротермальная обработка катализаторов, благодаря чему меняется структура кристаллической решетки [2]. Одним из общих методов увеличения активности полупроводниковых фотокатализаторов является создание гетероструктур, в которых осуществляется процесс переноса заряда. Таким образом подавляется рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок в полупроводнике, что увеличивает эффективность целевого процесса.

Целью работы является синтез фотокатализаторов на основе твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и изучение активности полученных образцов в реакции выделения водорода из водной суспензии целлюлозы под действием видимого излучения. В данной работе была получена серия образцов  $Cd_{1-x}Zn_xS$  методом соосаждения растворов солей кадмия и цинка с последующей гидротермальной обработкой осадка в автоклаве в диапазоне температур 80-140 °С. На полученные образцы были нанесены частицы платины методом восстановления металла из раствора  $H_2PtCl_6$  раствором боргидрида натрия. Полученные образцы 0,5% Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S представляют собой гетероструктуру, состоящую из металлических частиц платины и твёрдого раствора сульфидов кадмия и цинка.

Активность синтезированных фотокатализаторов была исследована в реакции фотокаталитического выделения водорода из суспензии целлюлозы. До начала фотокаталитической реакции каждую суспензию, содержащую катализатор и целлюлозу в 5 М растворе NaOH, при перемешивании продували аргоном в течение часа для удаления кислорода и проведения частичного гидролиза целлюлозы щелочью. Следует отметить, что полученные фотокатализаторы показали активность, сравнимую со значениями, представленными в литературе для аналогичных систем, где в качестве субстрата используются растворимые компоненты биомассы. Наиболее высокая скорость выделения водорода была достигнута на образце, обработанном при 100 °С.

Из рисунка видно, что характер зависимости количества выделяющегося водорода от времени для наименее активного катализатора отличается от более активных. Одной из наиболее вероятных причин является ограниченное количество субстрата в растворе: в условиях сильнощелочной среды происходит частичный гидролиз целлюлозы с выделением в раствор органических компонентов, выступающих в роли доноров электронов и необходимых для эффективного выделения водорода. При израсходовании доноров электронов, скорость фотокаталитической реакции замедляется, поскольку значительно увеличивается рекомбинация фотогенерированных зарядов.



**Рис. 1.** Кинетические кривые фотокаталитического выделения водорода. Катализаторы: 0,5% Pt/Cd<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,7</sub>S после гидротермальной обработки при различных температурах (80 °С, 100 °С, 120 °С, 140 °С). Условия эксперимента: m(кат.) = 50 мг, m(целлюлозы) = 1,0 г, C<sub>0</sub>(NaOH) = 5 М, V = 20 мл, λ = 450 нм, t = 180 мин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90110

#### Литература

1. Е. А. Козлова, В. Н. Пармон, *Успехи Химии* 2017, **9**, 870.
2. J. Zhang, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, J. Yu. *Appl. Catal. B: Environ.* 2016, **192**, 101.

## РЕАКЦИЯ МИЦОРОКИ-ХЕКА: КЛАССИЧЕСКИЙ ИЛИ КООПЕРАТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ

*Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Видяева Е.В., Лагода Н.А.*

*Иркутский государственный университет,  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, Россия*

При исследовании закономерностей дифференциальной селективности реакции Мицороки-Хека с малореакционноспособными арилгалогенидами в условиях конкуренции пары алкенов при использовании т.н. «безлигандных» (т.е. не содержащих добавок сильных органических лигандов) палладиевых каталитических систем было установлено, что величина дифференциальной селективности по конкурирующим алкенам не зависела от концентрации общего для двух алкенов реагента – арилгалогенида. В соответствии с [1] и ставшим классическим механизмом реакции, такой результат должен рассматриваться как свидетельство существования необратимых стадий в каталитическом цикле между селективность-определяющей стадией активации алкенов и стадией активации арилгалогенида. Однако в ходе дальнейших исследований совершенно неожиданно была установлена независимость дифференциальной селективности по конкурирующим алкенам и от природы используемого арилгалогенида. В соответствии с общепринятым механизмом реакции Мицороки-Хека, определяющей селективность стадией должна быть координация конкурирующих алкенов к продукту окислительного присоединения арилгалогенида к палладию типа  $ArPdX$ . Однако, в этом случае дифференциальная селективность должна зависеть от природы арильного заместителя в интермедиате  $ArPdX$ , а значит, и от природы исходного арилгалогенида. Дифференциальная селективность оставалась неизменной, в том числе и при использовании различных арилхлоридов, арилбромидов и арилиодидов. Данные экспериментальные факты однозначно указывают на то, что селективность-определяющая стадия реакции Мицороки-Хека в условиях конкуренции алкенов протекает без прямого участия продукта окислительного присоединения типа  $ArPdX$ , что требует принципиального пересмотра ее классического механизма. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемого эффекта на данный момент, по нашему мнению, может быть активация алкена в каталитическом цикле реакции путем взаимодействия с иной формой палладия, отличной от  $ArPdX$ . При этом образование целевых продуктов происходит по т.н. «кооперативному» механизму [2], включающему участие двух различных форм палладия, активирующих два субстрата субстрата (арилгалогенид и алкен).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10004).

### Литература

1. A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, E. V. Larina, *Cat. Sci. Technol.* 2014, **4**, 3439.
2. Y. Tan, F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 3683.

## РАЗВИТИЕ НОВЫХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Ларичев Ю.В.*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

Определение размеров наночастиц является важной задачей при создании нанесенных металлических катализаторов, поскольку от размера частиц активного компонента существенно зависит активность и селективность катализатора. Кроме того, в ходе реакции активный компонент может спекаться, поэтому представляет интерес возможность оперативно отслеживать изменение дисперсности нанесенных катализаторов. Принципиальный вопрос определения размеров частиц был решен достаточно давно и в настоящее время, такие методы, как ПЭМ и РФА, по сути являясь стандартами де-факто, широко используются для решения поставленных задач по определению размеров частиц. Тем не менее, основными недостатками данных методов является прежде всего очень высокая стоимость оборудования и его обслуживания. Кроме того, требуется определенное время для обработки информации и получения данных о размерах частиц с использованием этих методов. В некоторых случаях возникает потребность в более быстрых и дешевых способах определения размеров частиц. Например, при приготовлении катализаторов процесс их оптимизации зачастую ограничен бюджетом на использование методов ПЭМ или РФА, поскольку в настоящее время очень дорого проводить анализ нескольких десятков или даже сотен образцов для проверки эффективности разных способов приготовления. Более дешевый метод, например хемосорция СО, не всегда применим по ряду причин (поверхностное загрязнение, блокировка пор, SMSI и др.). В свою очередь, наличие малого набора данных по размерам частиц для образца приготовленного различными способами (обычно от 1 до 10 измерений) сдерживает возможность применения современных методов анализа (машинное обучение) для выявления новых эмпирических закономерностей в процессе формирования нанесенных катализаторов. Поэтому разработка или адаптация недорогого и экспрессного метода определения размеров частиц позволит преодолеть вышеуказанную software gap и потенциально способна дать свежий импульс при создании новых катализаторов.

В докладе показано, что для этих целей возможно адаптировать метод светорассеяния. Для серии нанесенных металлических катализаторов, предварительно изученных ПЭМ и РФА показана возможность применения метода светорассеяния для определения размеров частиц активного компонента. Показано хорошее совпадение между данными методов ПЭМ и светорассеяния. Также использование нового подхода позволяет надежно проводить идентификацию крупных наночастиц, к которым метод ПЭМ зачастую малочувствителен, вследствие их малого количества в образцах. Для новой методики характерна высокая экспрессность, позволяющая получать информацию о размерах частиц через 20-30 мин после начала анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке (проект № АААА-А17-117041710079-8).

## ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С РАСТИТЕЛЬНЫМ МАСЛОМ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

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

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

В настоящее время активно ведется поиск природных ресурсов и способов их переработки, которые могли бы быть альтернативой нефтяному сырью. В качестве таких возможных источников сырья для получения биотоплив рассматриваются растительные масла [1, 2], жиры животного происхождения [3], сахара [4], биомасса [5] и др.

Одним из возможных способов получения биотоплив является крекинг растительных масел. Использование в качестве сырья каталитического крекинга чистых растительных масел экономически не обосновано, т.к. затраты на их получение выше, чем стоимость нефтяного сырья. Кроме того, ранее в работе [6] было показано, что выходы целевых продуктов крекинга чистых растительных масел не достигают значений, получаемых при превращении вакуумного газойля – традиционного сырья крекинга. Это связано в первую очередь с особенностями строения растительных масел. Так, первичные продукты термического разложения исходных триглицеридов масел обладают высокой реакционной способностью, что может отрицательно сказаться как на качестве, так и на количестве целевых продуктов крекинга. В связи с этим целесообразно рассматривать растительные масла только в качестве компонента сырья каталитического крекинга.

Важным аспектом, помимо подбора сырья для совместного крекинга вакуумного газойля с растительным маслом, является определение состава цеолитсодержащего катализатора. Так в случае нефтехимического варианта крекинга в состав катализатора, помимо цеолита Y, необходимо вводить цеолит ZSM-5, который позволяет осуществлять вторичный крекинг бензиновой фракции при низкой активности реакций переноса водорода. Кроме того, необходимо учитывать состав матрицы катализатора, которая должна обеспечивать первичный крекинг больших молекул смесового сырья. Результаты каталитических испытаний показывают, что биецеолитные катализаторы в результате взаимного влияния HY и HZSM-5 позволяют получать высокие выходы как бензина, так и олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>. При этом для обеспечения первичного крекинга смесового сырья необходима многокомпонентная матрица, которая должна обладать повышенной кислотностью и развитой пористой структурой.

Большое значение также имеет предварительное модифицирование цеолитов перед их включением в состав катализатора. Так, регулирование физико-химических свойств цеолитов, а также их кислотных характеристик может существенно повысить выход легких олефинов в случае осуществления нефтехимического варианта крекинга. Наиболее частым является модифицирование цеолитов фосфором [7, 8]. При работе в этом направлении установлено, что модифицирование цеолитов HP3ЭУ и HZSM-5 фосфором ведет к изменению их текстурных характеристик, в частности к снижению удельной площади поверхности, а также объема микропор, что связано с частичной блокировкой входных окон и сужением каналов цеолитов из-за образующихся соединений фосфора. Кроме того, при нанесении фосфора отмечается снижение общей кислотности цеолитов. Такие изменения ведут к повышению образования олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>. Это связано с тем, что при введении фосфора снижается сила кислотных центров цеолита, а чем слабее кислотный центр, тем меньше время жизни карбений-ионов для вторичных реакций, и они быстро десорбируются в виде олефинов. Кроме того, диффузионные ограничения, возникающие от

присутствия соединений фосфора в каналах цеолитов, препятствуют протеканию бимолекулярных реакций, к которым относятся реакции переноса водорода.

В результате термических превращений исходных триглицеридов масел образуются различные кислородсодержащие соединения, которые вовлекаются либо в реакцию декарбоксилирования с образованием диоксида углерода и парафинов, либо в реакцию декарбонилирования с образованием монооксида углерода, воды и олефинов [9]. Реакция декарбоксилирования является предпочтительной, т.к. в результате ее протекания образуется экологически более безопасный диоксид углерода. Контролировать направление протекания процесса деоксигенации в ходе крекинга возможно за счет включения в состав катализатора соединений, обладающих слабоосновными свойствами, которые могут катализировать реакцию декарбоксилирования [10]. Таким требованиям соответствуют смешанные Mg-Al оксиды. При этом необходимо учитывать значение мольного соотношения магния к алюминию, т.к. от этого зависит сила основных свойств смешанных оксидов. Таким образом, варьируя мольное соотношение Mg:Al в смешанных оксидах, можно регулировать направление протекания процесса деоксигенации.

Присутствие дополнительного металла в составе смешанных оксидов может существенно изменить распределение продуктов крекинга смесового сырья. Для этого при приготовлении исходных гидротальцитов часть катионов магния должно быть замещено катионами других металлов. Это может привести к повышению кислотных свойств смешанных оксидов и соответственно к повышению конверсии смесового сырья, а также к увеличению выхода бензиновой фракции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3)

#### Литература

1. T. L. Chew, S. Bhatia, *Bioresource Technology* 2009, **100**, 2540.
2. V. P. Doronin, O. V. Potapenko, P. V. Lipin, T. P. Sorokina, *Fuel* 2013, **106**, 757.
3. X. Fan, R. Burton, G. Austic, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 2010, **46**, 287.
4. F. Guo, Z. Fang, C. C. Xu, R. L. Smith Jr., *Progress in Energy and Combustion Science* 2012, **38**, 672.
5. К. Н. Сорокина, В. А. Яковлев, А. В. Пилигаев, Р. Г. Кукушкин, С. Е. Пельтек, Н. А. Колчанов, В. Н. Пармон, *Катализ в промышленности* 2012, **2**, 63.
6. В. П. Доронин, О. В. Потапенко, П. В. Липин, Т. П. Сорокина, Л. А. Булучевская, *Нефтехимия* 2012, **52**, 422.
7. J. Ding, M. Wang, L. Peng, N. Xue, Y. Wang, M.-Y. He, *Applied Catalysis A: General* 2015, **503**, 147.
8. Е. О. Алтынкович, О. В. Потапенко, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин, Т. И. Гуляева, В. П. Талзи, *Нефтехимия* 2017, **57**, 156.
9. J. G. Immer, M. J. Kelly, H. H. Lamb, *Applied Catalysis A: General* 2010, **375**, 134.
10. J.-G. Na, B. E. Yi, J. N. Kim, K. B. Yi, S.-Y. Park, J.-H. Park, J.-N. Kim, C. H. Ko, *Catalysis Today* 2010, **156**, 44.

## ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА: ПЕРЕХОД ОТ АКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ К ФОТОЭЛЕКТРОДАМ

*Марковская Д.В.<sup>1,2</sup>, Журенок А.В.<sup>1</sup>, Козлова Е.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

Создание научных основ перехода от топливной энергетики к возобновляемой является одной из важнейших задач современной науки. Особое внимание следует уделить солнечной энергетике и возможности преобразования энергии света в энергию химических связей путем проведения фотокаталитических реакций или в электрическую энергию в фотоэлектрохимических ячейках [1]. В обоих случаях основным компонентом материалов для преобразования световой энергии является полупроводник, обладающий высокой чувствительностью к излучению видимого диапазона, например, сульфид кадмия. Известно, что сульфиды переходных металлов легко поддаются фотокоррозии [2], вследствие чего наибольшей активностью обладают композитные материалы, такие как твёрдые растворы сульфидов кадмия и цинка  $Cd_{1-x}Zn_xS$  [3]. Целью настоящей работы является изучение возможности применения твердых растворов сульфидов кадмия и цинка для фотокаталитических и фотоэлектрохимических приложений.

Фотокатализаторы  $Cd_{1-x}Zn_xS$  были приготовлены методом двухстадийного синтеза через стадию осаждения гидроксидов переходных металлов [3]. Фотоэлектроды  $Cd_{1-x}Zn_xS/FTO$  были получены методом послойного нанесения сульфидов кадмия и цинка на поверхность токопроводящего стекла, покрытого тонким слоем  $SnO_2:F$  (FTO). Согласно данным рентгенофазового анализа, в обоих случаях образцы представляли собой твёрдые растворы сульфидов кадмия и цинка. Активность фотокатализаторов была измерена в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов 0.1 М  $Na_2S/0.1$  М  $Na_2SO_3$  под действием видимого излучения при длине волны 450 нм. Скорость реакции, измеренная на немодифицированных катализаторах  $CdS$  и  $ZnS$ , относительно низкая – 0.12 и 0.03 мкмоль/мин, соответственно (см. рисунок 1). При увеличении доли цинка в твердых растворах  $Cd_{1-x}Zn_xS$  скорость выделения водорода проходит через два максимума при  $x = 0.3$  и  $x = 0.7$ . Наибольшая скорость выделения водорода была достигнута при использовании фотокатализатора  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  и составила 2.3 мкмоль/мин.

Фотогальванические свойства фотоэлектродов  $Cd_{1-x}Zn_xS/FTO$  были изучены в водных растворах 1 М  $Na_2S_n$ , 0.1 М  $NaCl$  в двухэлектродной электрохимической ячейке с противоэлектродом ( $Cu_2S/латунь$ ) под действием видимого излучения (450 нм). Зависимость плотности тока короткого замыкания от состава фотоэлектрода, как видно из представленных на рисунке 1 данных, проходит через два максимума, при этом наибольшее значение (2.2 мА/см<sup>2</sup>) наблюдается при  $x = 0.2$ .

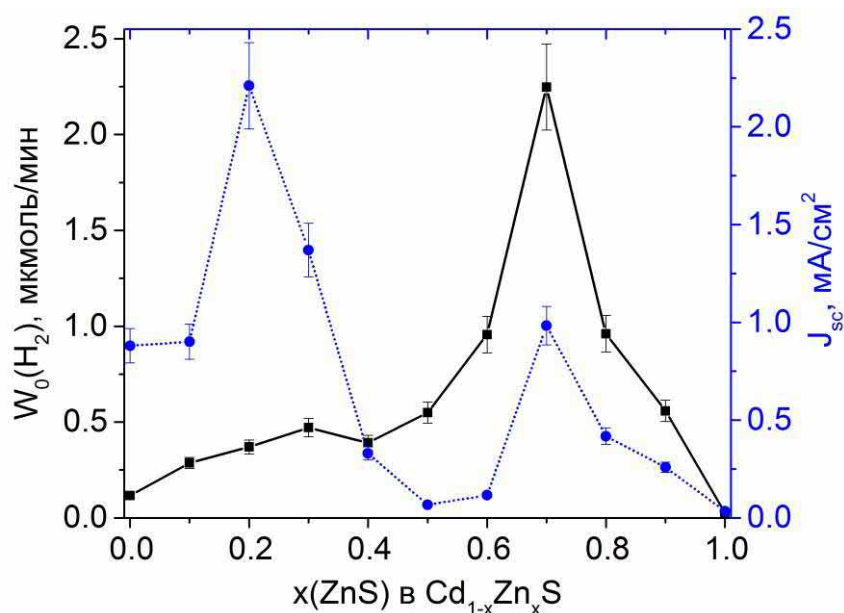
Полученные зависимости можно интерпретировать следующим образом. С одной стороны, при увеличении доли цинка в образце возрастает ширина запрещенной зоны и уменьшается эффективность использования видимого излучения для генерирования электрон-дырочных пар. С другой стороны, образование твёрдых растворов сопровождается появлением дефектов структуры, которые в небольших количествах выступают в качестве ловушек для фотогенерированных электронов и увеличивают время жизни фотогенерированных зарядов [4]. Вследствие одновременного проявления



этих двух факторов на кривых, отображающих зависимости целевых величин от состава твёрдых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , возникают экстремумы.

Следует отметить, что наибольшие значения скорости выделения водорода и плотности тока короткого замыкания достигаются при разном содержании цинка. Известно, что для процесса фотокаталитического выделения водорода важную роль играет восстановительная способность фотогенерированных электронов [3], возрастающая с ростом мольной доли цинка в образцах. В случае преобразования энергии видимого излучения в электричество ключевым фактором является высокая концентрация носителей зарядов, присутствующая в образцах с высоким содержанием кадмия. Эта гипотеза подтверждается данными импедансной спектроскопии.

Таким образом, твёрдые растворы сульфидов кадмия и цинка пригодны как для фотокаталитического выделения водорода, так и для генерирования электрического тока. При планировании подобных экспериментов стоит обращать особое внимание на многообразие факторов, оказывающих влияние на целевые характеристики исследуемых образцов.



**Рис. 1.** Изучение влияния состава твёрдого раствора на скорость фотокаталитического выделения водорода (кривая отмечена черным цветом) и плотность тока короткого замыкания (кривая отмечена синим цветом)

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента СП-1029.2019.1

#### Литература

1. Е. А. Козлова, В. Н. Пармон, *Успехи химии* 2017, **86**, 870.
2. L. Wang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, S. Sun, L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, **35**, 19.
3. Т. П. Любина, Е. А. Козлова, *Кинетика и катализ* 2012, **2**, 188.
4. A. M. Roy, G. C. De, *J. Photoch. Photobio. A.* 2003, **157**, 87.

# МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ФУРФУРОЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/C

*Миرونенко Р.М.<sup>1</sup>, Бельская О.Б.<sup>1</sup>, Талзи В.П.<sup>1</sup>, Лихолобов В.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Каталитическое гидрирование фурфурола, крупнотоннажного продукта переработки растительной биомассы, позволяет получать широкий набор ценных химических продуктов на основе возобновляемого сырья [1]. В настоящее время для проведения данной реакции предложены различные нанесенные металлические катализаторы, в том числе, содержащие палладий. Согласно ранее полученным нами результатам [2, 3], конверсия фурфурола и выход продуктов его аквафазного гидрирования существенно зависят от состава нанесенного палладиевого катализатора и условий проведения реакции (температура, давление). Из опубликованной литературы известно, что в гидротермальных условиях (температура более 373 К, давление выше 0.1 МПа) последовательность превращений в ходе аквафазного гидрирования фурфурола включает различные гидролитические реакции и, таким образом, является очень сложной, а данные, касающиеся механизма образования продуктов, противоречивы [1, 2]. Вместе с тем, понимание химизма каталитических превращений важно для регулирования селективности образования целевых продуктов и разработки высокоселективных катализаторов. В настоящей работе представлены результаты изучения механизма превращений, протекающих в ходе гидрирования фурфурола в гидротермальных условиях в присутствии катализатора Pd/C.

В экспериментах был использован охарактеризованный ранее образец нанесенного на углеродные нанотрубки (УНТ) палладиевого катализатора с содержанием 1 мас. % Pd. Для изучения механизма превращений в ходе аквафазного гидрирования фурфурола использовались следующие подходы: 1) гидрирование фурфурола в периодическом режиме с отбором промежуточных проб реакционной смеси и их анализом методами ЯМР и газо-жидкостной хроматографии; 2) гидрирование ключевых промежуточных продуктов с целью доказательства их роли в общей схеме гидрирования фурфурола; 3) гидрирование фурфурола в растворе D<sub>2</sub>O с анализом продуктов реакции методами ЯМР (на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H, <sup>13</sup>C, а также <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC) для прямого доказательства протекающих превращений (метод изотопной метки). Все каталитические эксперименты проводились в одинаковых условиях: температура 423 К, давление 3 МПа, отношение массы субстрата к массе катализатора, равное 10.

Установлено, что в гидротермальных условиях в присутствии катализатора Pd/УНТ превращения протекают по четырем маршрутам (рис. 1), первые два из которых являются основными.

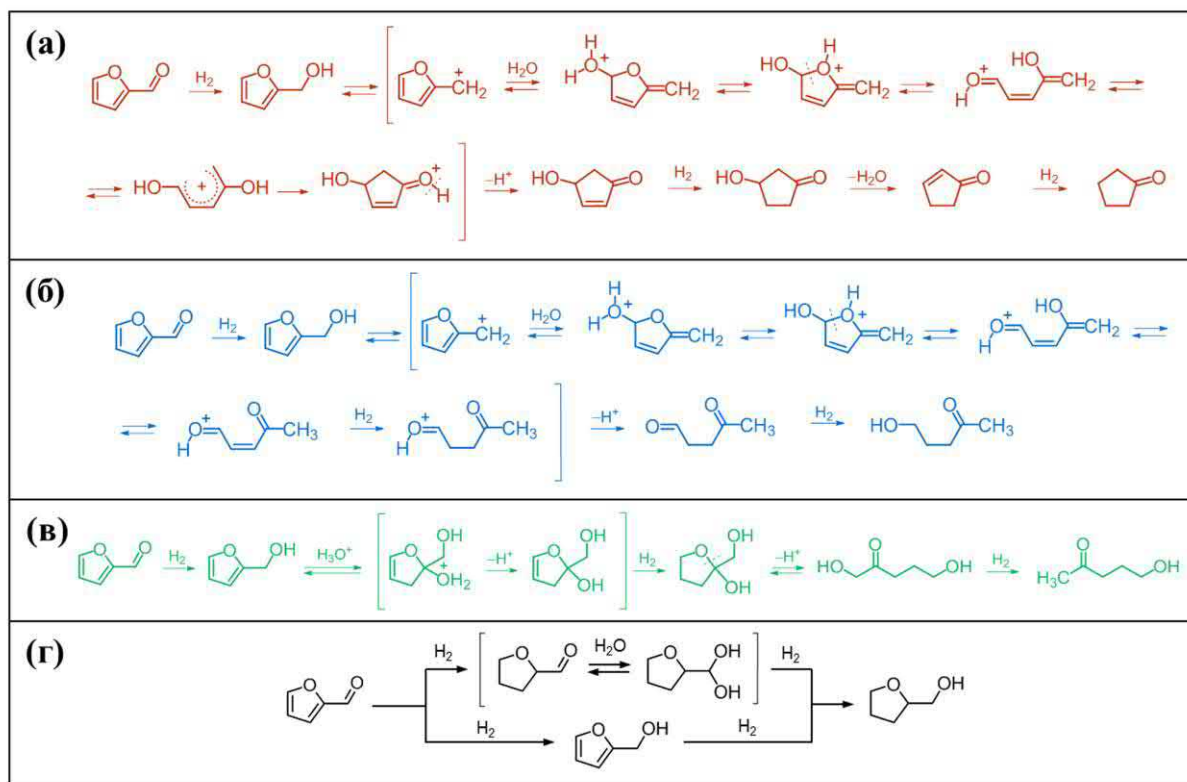
1. Образование циклопентанона как результат 1,5-присоединения воды к промежуточному фурфуриловому спирту, последующей перегруппировки Пианкателли и дальнейшего гидрирования промежуточных продуктов (рис. 1а).

2. Образование 4-оксопентанала и 5-гидрокси-2-пентанона в результате 1,5-присоединения воды к фурфуриловому спирту и последующего раскрытия цикла (рис. 1б). Данный маршрут отличается от первого тем, что один из интермедиатов

перегруппировки Пианкателли не циклизуется, а гидрируется по двойной С=C-связи до 4-оксопентанала.

3. 2,3-Присоединение воды к фурфуроловому спирту с последующим раскрытием цикла и образованием 1,5-дигидрокси-2-пентанона (рис. 1в).

4. Гидрирование фурфуrolа до тетрагидрофурфурилового спирта. Вода не участвует в процессах раскрытия фуранового цикла и перегруппировках (рис. 1г).



**Рис. 1.** Направления восстановительных превращений при гидрировании фурфуrolа в гидротермальных условиях в присутствии катализатора 1% Pd/УНТ: (а) 1,5-присоединение воды и перегруппировка Пианкателли; (б) 1,5-присоединение воды и раскрытие цикла; (в) 2,3-присоединение воды и раскрытие цикла; (г) гидрирование до тетрагидрофурфурилового спирта.

Методы и подходы, примененные в работе, а также полученные результаты могут быть полезны в исследовании механизма аквафазного гидрирования широкого круга кислородсодержащих субстратов в присутствии различных по составу катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

#### Литература

1. S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau, S. Royer, *Chem. Rev.* 2018, **118**, 11023.
2. R. M. Mironenko, V. P. Talsi, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, O. B. Belskaya, *React. Kinet. Mech. Catal.* 2019, **126**, 811.
3. R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, *AIP Conf. Proc.* 2019, **2141**, 020010.

## ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТАНОЛЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ NiCu/SiO<sub>2</sub> и NiCuMo/SiO<sub>2</sub>

*Мирошникова А.В.<sup>1</sup>, Шарыпов В.И.<sup>1,3</sup>, Барышников С.В.<sup>1</sup>, Маляр Ю.Н.<sup>1,3</sup>, Яковлев В.А.<sup>2</sup>,  
Таран О.П.<sup>1,2,3</sup>, Кузнецов Б.Н.<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, Россия*

Лигноцеллюлозная биомасса является экологически безопасным, возобновляемым ресурсом для производства биотоплив и химических веществ. Лигнин – один из трех основных компонентов растительной биомассы, содержание которого в древесине достигает 30 мас.%, что составляет около 40% ее энергетического потенциала [1].

Технические лигнины, образующиеся на предприятиях целлюлозо-бумажной и гидролизной промышленности, содержат серу и являются мало реакционноспособными, что затрудняет их переработку в ценные химические продукты [2]. Эффективным методом выделения лигнина без использования минеральных кислот и оснований является экстракция лигноцеллюлозных материалов легкокипящими органическими растворителями, либо их смесями с водой в интервале температур 180-200 °С [3]. Получаемые органосольвентные лигнины не содержат серу, имеют невысокую молекулярную массу и более высокую реакционную способность по сравнению с техническими лигнинами.

Целью настоящей работы являлось установление влияния катализаторов NiCu/SiO<sub>2</sub> и NiCuMo/SiO<sub>2</sub> (с различным содержанием молибдена), а также температуры процесса на выходы жидких, газообразных, твердых продуктов и состав жидких продуктов.

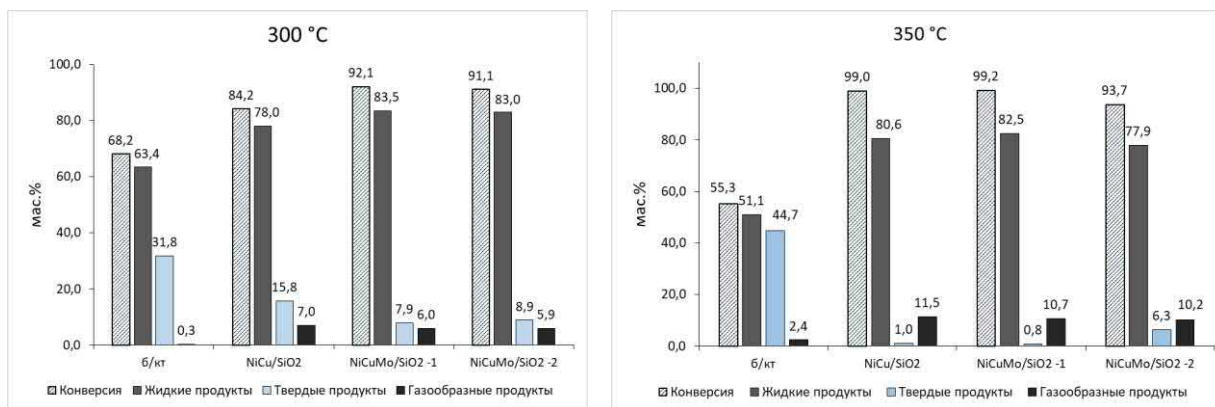
Термическое и термокаталитическое превращение этаноллигнина в сверхкритическом этаноле изучали в автоклавном реакторе при температурах 300 и 350 °С и продолжительности 1 ч. Рабочее давление в реакторе 6,3 - 7,6 МПа в зависимости от используемого катализатора.

Катализаторы NiCu/SiO<sub>2</sub> и NiCuMo/SiO<sub>2</sub>, готовили в лабораторных условиях в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН золь-гель методом [4,5]

**Таблица 1.** Характеристики используемых катализаторов\*

Катализатор	Состав катализаторов, мас.%				Mo/Ni атомн. отнош.	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	<d> <sub>пор</sub> , Å
	Ni	Cu	Mo	Si					
NiCu/SiO <sub>2</sub>	56	8,2	-	18,2	-	174,6	0,21	0,01	48
NiCuMo/SiO <sub>2</sub> - 1	49	7,1	8,8	15,8	0,11	115,0	0,22	0,01	83
NiCuMo/SiO <sub>2</sub> - 2	46	6,7	11,7	15,0	0,16	109,0	0,23	0,01	83

\* S<sub>ВЕТ</sub> – площадь удельной поверхности по ВЕТ, V<sub>Σ</sub>– суммарный объем пор, V<sub>микро</sub>– объем микропор, <d> – средний размер пор.



**Рис. 1.** Выходы продуктов термического и термокаталитического превращения этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле при 300 и 350 °С и продолжительности 1 ч.

При температуре 300 °С в присутствии катализатора NiCu/SiO<sub>2</sub> выход жидких продуктов увеличивается с 63,4 мас.% до 78,0 мас.%, по сравнению с некаталитическим экспериментом. Введение Mo в катализатор приводит к увеличению выхода жидких продуктов до 83,5 мас.%, причем повышение содержания Mo с 8,8 до 11,7 мас.% не приводит к существенному изменению выхода жидких продуктов.

При температуре процесса 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO<sub>2</sub> и NiCuMo/SiO<sub>2</sub> с содержанием Mo 8,8 мас.% этанолигнин сосны практически полностью превращается в жидкие и газообразные продукты, выход твердых продуктов не превышает 1 мас.%. Увеличение содержания Mo в катализаторе NiCuMo/SiO<sub>2</sub> до 11,7 мас.% приводит к снижению выхода жидких и к увеличению газообразных продуктов. Газообразные продукты конверсии лигнина содержат, в основном, оксиды углерода и метан.

По данным ГХ-МС мономерные соединения, входящие в состав жидких продуктов представлены в основном гваяколом и его алкилпроизводными. Наиболее высокие выходы мономерных веществ получены при температуре процесса 300 °С. Без катализатора их выход составил – 6,4 мас.%, в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO<sub>2</sub> -1 и NiCuMo/SiO<sub>2</sub>-2 выход мономерных продуктов возрос в 2 раза. Увеличение температуры процесса до 350 °С инициирует реакции образования алкил производных фенола, бензола и пирокатехина.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-1310326).

#### Литература

1. C. Xu, R. A. D. Arancon, J. Labidi, R. Luque. *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43**, 7485-7500.
2. J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen. *Chem. Rev.* 2010, **110**, 3552-3599.
3. K. Zhang, Z. J. Pei, D. Wang. *Bioresour. Techno.* 2015, **199**, 21-33.
4. M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, *Applied Catalysis A: General.* 2003, **245**, 277-288.
5. M. V. Alekseeva, M. A. Rekhina, M. Y. Lebedev, S. G. Zavarukhin, V. V. Kaichev, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev. *Chem. Select.* 2018, **3**, P. 5153-5164.

## РАЗРАБОТКА Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 СОРБЕНТОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Михеева Н.Н.<sup>1</sup>, Зайковский В.И.<sup>2</sup>, Мамонтов Г.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Проблема загрязнения воздуха летучими органическими соединениями (ЛОС) становится всё более актуальной и требует поиска эффективных способов её решения, в первую очередь разработки новых катализаторов для глубокого окисления ЛОС до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, как наиболее перспективных способа борьбы с ЛОС. Наиболее активны катализаторы на основе благородных металлов (Au, Pd, Pt, Ag), среди которых наибольший практический интерес представляют серебрясодержащие катализаторы, отличающиеся высокой стабильностью (в т.ч. в присутствии паров воды) и относительно низкой стоимостью. Использование подходов по созданию сорбционно-каталитических материалов позволит получить высокоактивный катализатор окисления ЛОС, который также может работать в сорбционном режиме при комнатной температуре, что значительно повысит возможность его использования.

Целью настоящей работы является разработка сорбционно-каталитических материалов на основе SBA-15 с наноразмерными частицами серебра и оксида церия. Основная идея данной работы состоит в использовании особой упорядоченной структуры SBA-15 в качестве нанореакторов для формирования и стабилизации частиц активного компонента (серебро и оксид церия) размером менее 5 нм, а также сорбента с высокой сорбционной ёмкостью благодаря высоким значениям удельной поверхности и объёма пор.

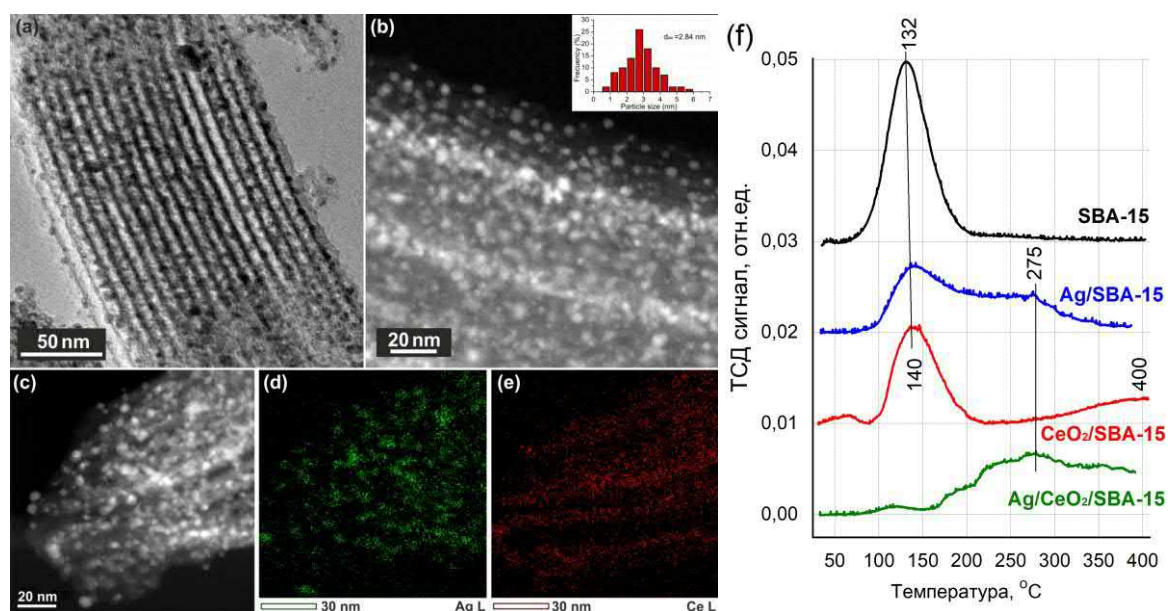
Мезопористый упорядоченный оксид кремния SBA-15 был синтезирован темплатным методом с использованием триблоксополимера Pluronic P123 в качестве темплата. Ag и Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторы, нанесенные на SBA-15, были приготовлены методом пропитки по влагеёмкости с использованием водных растворов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и AgNO<sub>3</sub>. На стадии нанесения оксида церия была использована лимонная кислота для стабилизации иона Ce<sup>3+</sup> в пропиточном растворе. Полученные образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ПЭМ, ТПВ, ТПД и ТПР толуола, а также были протестированы в реакциях окисления СО, метанола и толуола.

Согласно полученным рядом методов данным, использование лимонной кислоты в качестве стабилизирующей добавки и уникальной пористой структуры SBA-15 в качестве нанореакторов, позволяет сформировать и стабилизировать в пористом пространстве SBA-15 частицы серебра и оксида церия размером менее 5 нм. Кроме того в реакциях окисления СО, метанола и толуола было показано, что полученные катализаторы являются высокоактивными и перспективными. Наибольшую активность в данных реакциях проявил Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 катализатор, приготовленный с использованием лимонной кислоты.

На рисунке 1 представлены данные по распределению серебра и оксида церия на поверхности Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 катализатора. Из данных рисунка видно, что образец характеризуется относительно однородным распределением частиц размером 1-5 нм. Средний размер частиц составляет около 2,8 нм. Из карты распределения CeO<sub>2</sub> (рис. 1e) видно, что CeO<sub>2</sub> однородно распределен в структуре образца. Серебро (рис. 1d)

распределено в виде частиц размером 3-5 нм, а также в виде частиц размером 1-2 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что крупные частицы размером 3-8 нм в катализаторе Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 следует отнести к серебру, в то время как мелкие частицы размером 1-3 нм соответствуют как серебру, так и CeO<sub>2</sub>.

Методом температурно-программированной десорбции толуола были исследованы особенности взаимодействия толуола с поверхностью катализаторов (рис. 1f). Как видно из данных, профиль ТПД для образца Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 значительно отличается от профилей десорбции толуола с SBA-15, а также Ag/SBA-15 и CeO<sub>2</sub>/SBA-15. Смещение профиля десорбции в более высокотемпературную область может свидетельствовать о том, что присутствие на поверхности SBA-15 взаимодействующих частиц серебра и оксида церия обеспечивает образование только химически связанного толуола на поверхности катализатора. Эти данные могут представлять интерес для практического применения материала в качестве, как сорбента, так и катализатора. При проведении каталитического эксперимента показано, что полная конверсия толуола (концентрация 2000 ppm) на Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 достигается при температуре 240 °С.



**Рис. 1.** ПЭМ (а) и СПЭМ (b) изображения катализатора Ag/CeO<sub>2</sub>/SBA-15, распределение частиц Ag и CeO<sub>2</sub> на поверхности катализатора (c, d, e) и профили ТПД толуола для исследуемых образцов (f)

Таким образом, синтезированные катализаторы Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 являются высокоэффективными и перспективными для глубокого окисления ЛОС, в том числе толуола. Использование лимонной кислоты для стабилизации предшественника церия и уникальной пористой структуры SBA-15 в качестве нанореакторов позволяет синтезировать катализаторы Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15, содержащие мелкие частицы Ag и CeO<sub>2</sub> (<5 нм), обеспечивающие повышенную каталитическую активность при глубоком окислении толуола. Присутствие на поверхности SBA-15 взаимодействующих частиц серебра и оксида церия обеспечивает образование химически связанного толуола на поверхности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-Аспиранты 19-33-90189.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЕНТОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ РИФОРМИНГА ОТ HCl

*Насуллаев Х.А.<sup>1,2</sup>, Юнусов М.П.<sup>1</sup>, Джалалова Ш.Б.<sup>1</sup>, Саидов У.Х.<sup>2</sup>,  
Гуломов Ш.Т.<sup>1</sup>, Ведров Н.В.<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт,  
ул. Дурмон Йули, 40, Ташкент. Узбекистан*

*<sup>2</sup>Национальный Университет Узбекистана им. М. Улугбека  
Вузгородок, ул. Университетская, 4, Ташкент, Узбекистан*

*<sup>3</sup>Новомичуринский катализаторный завод, Рязань, Россия  
ул. Промышленная, 1, Рязанская обл., Пронский р-н, Новомичуринск, Россия*

Адсорбционный и адсорбционно-хемосорбционный механизмы предпочтительны для глубокой (от миллиардных долей до нескольких миллионных долей) селективной очистки газов от низкоконцентрированных примесей. К этой категории можно отнести адсорбционную очистку газов риформинга, которую в настоящее время осуществляют с помощью адсорбента SAS 857 французской фирмы «Axens». Настоящая работа посвящена разработке технологии приготовления отечественного адсорбента HCl и других кислых газов, ориентированного на кондиционирование водородсодержащего газа риформинга – сырья для установки гидроочистки бензина и дизельного топлива на НПЗ.

Исследование физико-химических характеристик вероятных источников исходного сырья для приготовления адсорбента HCl (гранулированных ОААШ и импортных оксидов алюминия АН и F200) выявило, что среди изученных образцов текстура ОААШ, после соответствующей термохимической обработки, наиболее близка к импортным аналогам SAS-857 и AxTrap-860, а именно удельная поверхность в пределах 100-130 м<sup>2</sup>/г и широкопористая структура с эффективным радиусом пор около 6-7 нм.

При исследовании химического и фазового состава и поверхностных свойств коммерческих и отработанных алюмооксидных адсорбентов предложен новый научный подход к модифицированию гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отработанных в процессе очистки раствора полиэтилена. Выявлены условия для формирования поверхностной фазы NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, оптимальные как активного хемосорбента HCl так и H<sub>2</sub>O при их различном соотношении.

Проведена сравнительная экспериментальная оценка адсорбционных свойств адсорбентов, полученных по разработанной технологии из отработанного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и импортных оксидов алюминия с коммерческим адсорбентом HCl и H<sub>2</sub>O на лабораторной пилотной установке при варьировании параметров процесса. Показано, что дешевый адсорбент на основе отработанного оксида алюминия лишь на 2-3 % уступает суммарной емкости HCl и H<sub>2</sub>O импортному AxTrap 860, и вполне может быть рекомендован для его замены.



## СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДсорбЕНТОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

*Насуллаев Х.А.<sup>1,2</sup>, Юнусов М.П.<sup>1</sup>, Хакназарова М.Ш.<sup>2</sup>, Курбанова Д.<sup>2</sup>,  
Гуломов Ш.Т.<sup>1</sup>, Абдурахманова И.С.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт,  
ул. Дурмон Йули, 40, Ташкент, Узбекистан*

<sup>2</sup>*Национальный Университет Узбекистана им. М. Улугбека  
Вузгородок, ул. Университетская, 4, Ташкент, Узбекистан*

<sup>3</sup>*Ташкентский Химико-технологический институт,  
ул. Навоий, 32, Шайхантахурский район, Ташкент, Узбекистан*

подавляющее большинство месторождений нефти и природного газа Узбекистана классифицировано как сернистые и высокосернистые нефти. Естественно, это создает определенные трудности при получении высококачественного экологически чистого жидкого и газообразного топлива, требует усовершенствования технологии переработки, в том числе и разработки современных отечественных катализаторов гидрообессеривания.

Комплексом физико-химических методов исследован фазовый состав носителей и катализаторов, определено валентное состояние ионов переходных металлов в оксидной форме образцов. Особое внимание было уделено оценке дисперсности активных структур и выявлению их взаимосвязи с ГДС активностью катализаторов. Сопоставлена текстура, фазовый состав, дисперсность активной фазы и поверхностные свойства катализаторов в оксидной и сульфидированной форме, приготовленных последовательной пропиткой носителей соединениями металлов VI и VIII групп.

Повышение качества товарных продуктов топлив и масел на (Ni-Mo, Ni-Mo-W) катализаторов гидродеароматизации позволяющие получать базовые масла повышенного качества, то есть с низким содержанием серы и высоким индексом вязкости. Обсуждена роль размерного фактора в формировании активной фазы Ni-Mo и Ni-Mo-W катализаторов с точки зрения активности и стабильности в насыщении водородом три- и бициклических ароматических углеводородов.

Из полученных нами данных, в том числе и по хемосорбции кислорода восстановленной формой катализаторов, следует, что наиболее активные высокодисперсные формы полисоединений молибдена с переходными металлами VIII группы формируются при реализации метода поверхностной сборки. Показано, что при переработке газообразного сырья с повышенной концентрацией примесей кислотного характера целесообразно применять адсорбенты, полученные на основе каолина и Co-Mo-Fe катализаторы, а в процессе снижения полиароматических соединений масляных фракций наибольшей активностью обладает катализатор Ni-Mo-W на Al-Ti носителе.

## ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА РЕЗИСТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОДУКТЫ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА С ЛЁГКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

*Осипов А.Р., Сигаева С.С., Темерев В.Л., Шляпин Д.А.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Метан является основным компонентом природного и попутного газов (ППГ). Технологическая переработка такого вида природного сырья затруднена ввиду своей затратности и технологической громоздкости [1]. Кроме того, в промышленном плане, до сих пор не реализована технология переработки ППГ, основную часть которых составляет метан. Основной проблемой переработки является термическая стабильность метана, молекула которого не имеет специфических «реакционных центров» (кратные связи, функциональные группы). Активация метана происходит в результате разрыва связи С–Н (425 кДж/моль), что приводит к образованию реакционноспособного метильного радикала. Такой процесс возможен при использовании специфических катализаторов или действия высоких температур [2].

Высокотемпературная активация метана осложняется побочными процессами, при которых, преимущественно, происходит образование большого количества углерода. В производственном плане данное явление может привести к закоксовыванию технологической установки, что приведёт к остановке процесса.

Использование каталитических систем позволяет осуществить процесс активации метана при более низких температурах. Применение массивных катализаторов хоть и приводят к активации  $\text{CH}_4$  при низких температурах, выходы ценных продуктов не достигают высоких результатов. Одно из перспективных направлений каталитической активации молекулы  $\text{CH}_4$  является использование резистивных (нагреваемых электрическим током) катализаторов.

В литературе имеются примеры использования резистивных катализаторов для активации молекул низких алканов [3-5], вводимых в реакции совместного превращения с другими углеводородами. В работе [3] пиролиз метана проводили с использованием платиновой проволоки в диапазоне температур 1000-1350 °С, при этом максимальных выход  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$  углеводородов составил 13,4 % при 1310 °С. Авторы [4] использовали сетки из никеля и монеля в реакциях кислородного и безкислородного пиролиза метана. Экспериментально ими была определена возможность вовлечения десорбированных радикалов на поверхности каталитической сетки в реакции постадийного окисления и совместного превращения с другими углеводородами. Секине и Фуджимото [5] проводили реакцию на нихромой спирали, разогретой до 950 °С. Образующиеся радикалы  $\text{CH}_3\cdot$  подавались в отдельную секцию, через которую пропусклась холодная смесь газов, содержащая кислород. В результате на выходе из реактора фиксировались окисленные продукты различного состава.

Состав выходящих из реактора газов при совместном превращении метана с другими углеводородами зависит не только от температуры проведения процесса, но и от состава спирали [6]. Поэтому нами было исследовано влияние температуры и материала резистивного катализатора (нихром и фехраль) на состав выходящей из двухсекционного реактора газовой фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450096-8).

#### Литература

1. В. С. Арутюнов, Р. Н. Магомедов, *Успехи химии* 2012, **81**(9), 790.
2. A. Holmen, *Catal. Today* 2009, **142**, 2.
3. Sun Qi., Tang Yo., G. R. Gavalas, *Energy & Fuels* 2000, **14**, 490.
4. E. B. H. Quah, C.-Z. Li, *Appl. Catal. A: General* 2004, **258**, 63.
5. И. Секине, К. Фуджимото, *Кинетика и катализ* 1999, **3**, 327.
6. S. S. Sigaeva, V. L. Temerev, N. V. Kuznetsova, P. G. Tsyrl'nikov, *Catal. Ind.* 2017, **9**(3), 181.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Потемкин Д.И.<sup>1,2</sup>, Усков С.И.<sup>1,2</sup>, Горлова А.М.<sup>1,2</sup>, Снытников П.В.<sup>1,2</sup>,  
Брайко А.С.<sup>1,2</sup>, Кириллов В.А.<sup>1,2</sup>, Загоруйко А.Н.<sup>1,2</sup>, Собянин В.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*  
<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

Известен ряд решающих преимуществ метан-водородных смесей перед традиционными жидкими топливами: сокращение суммарной токсичности выхлопов в 1.5-2 раза, относительно невысокой стоимостью, отсутствием вредных примесей, высокое содержание водорода, обеспечивающее при отсутствии смолистых отложений полноту сгорания топлива. Одно из наиболее перспективных направлений - это газотурбинные установки, в режимах холостого хода, где не полностью используется мощность турбины и возможно в качестве топлив использовать разбавленные смеси с иницирующими горение добавками водорода. Схема перевода двигателя на водород-содержащее топливо “hythane” или “hythan” (заранее приготовленная смесь природного газа с 20 % водорода), рассматривалась автомобилестроителями США, Канады, Китая, но не получила широкого практического применения из-за необходимости получения водорода, его промежуточного хранения и транспортировки до заправочной станции. Кроме того, невозможность оперативно изменять состав метано-водородной смеси не позволяет эффективно организовать рабочий процесс турбины. Поэтому целесообразно перейти к использованию в качестве добавок к природному газу не баллонного водорода, а получаемых из магистрального природного газа метан-водородных смесей.

В данной работе рассмотрены термодинамические аспекты и основные подходы к дизайну катализаторов и технологической реализации реакции каталитической паровой конверсии природного газа в метан-водородные смеси с концентрацией водорода 20-27 об.%. Сопоставлены свойства промышленных Ni-содержащих катализаторов паровой конверсии и метанирования оксидов углерода и предложенных Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> и Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Показано, что 1) приготовленные методом пропитки по влагоемкости с использованием водно-гликолиевого раствора нитрата никеля катализаторы x% Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> (x ≈ 5, 9, 12, 15) обладают высокой активностью в реакции низкотемпературной паровой конверсии природного газа. Данный метод приготовления является простым и удобным способом производства катализаторов для процесса паровой конверсии легких углеводородов. 2) Увеличение количества нанесенного никеля на носитель способствует увеличению активности катализатора в реакции паровой конверсии. 3) Наиболее активным катализатором из серии является катализатор с содержанием никеля 15.9 вес.%. Этот катализатор обладает более высокой каталитической активностью, чем промышленный никелевый катализатор НИАП-07-05, содержащий 40 вес.% Ni.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения 05.607.21.0311, уникальный идентификационный номер — RFMEFI60719X0311.

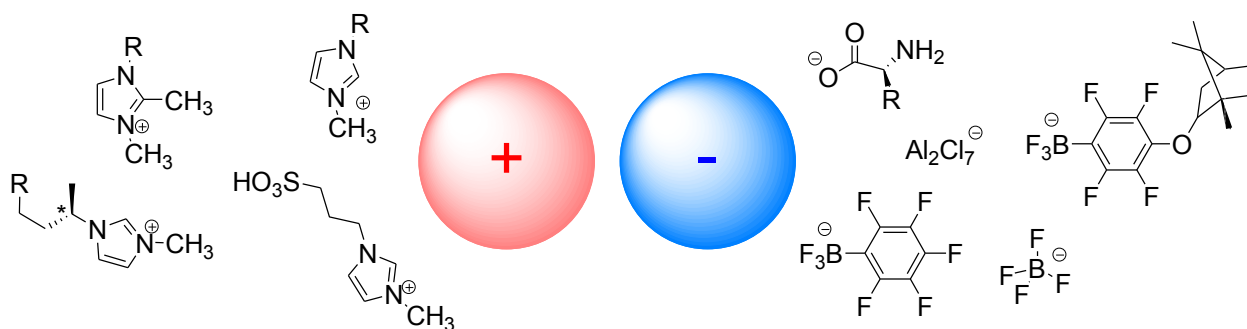
## ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

*Приходько С.А.<sup>1</sup>, Шмаков М.М.<sup>1</sup>, Дёмина В.Г.<sup>2</sup>, Клименко А.С.<sup>1</sup>,  
Шабалин А.Ю.<sup>1</sup>, Адонин Н.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

Ионные жидкости (ИЖ), органические соли с температурами плавления ниже 100 °С, представляют собой особый тип материалов. Уникальные свойства данных веществ, которые могут существенно изменяться в зависимости от строения катионного и анионного фрагментов, обуславливают возможность применения ИЖ в различных областях, таких как электрохимия [1], тонкий органический синтез и катализ [2], экстракционные технологии [3,4], получение наноматериалов [5]. Введение различных структурных фрагментов в молекулу ИЖ позволяет получать функциональные ионные жидкости – материалы, обладающие специальными свойствами (кислотность Бренстеда или Льюиса, гидрофобность, оптическая активность и др.) (Рис. 1).



**Рис. 1.** Различные типы ионных жидкостей на основе солей алкилимидазолия

Данный доклад посвящен анализу как литературных данных, так и собственных экспериментальных результатов по использованию ионных жидкостей на основе солей алкилимидазолия в качестве среды для проведения каталитических процессов, в качестве прекурсоров для получения каталитических систем или компонентов катализаторов. Рассмотрены основные факторы, определяющие свойства ионных жидкостей и их влияние на протекание каталитических процессов. Показана возможность использования ионных жидкостей на основе солей алкилимидазолия в реакциях активации С-Hal связи и в кислотно-катализируемых процессах алкилирования ароматических соединений. Рассмотрены возможности снижения себестоимости процессов получения ионных жидкостей, расширяющие возможности использования ИЖ в технологических процессах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук (проект № АААА-А17-117041710082-8)

#### Литература

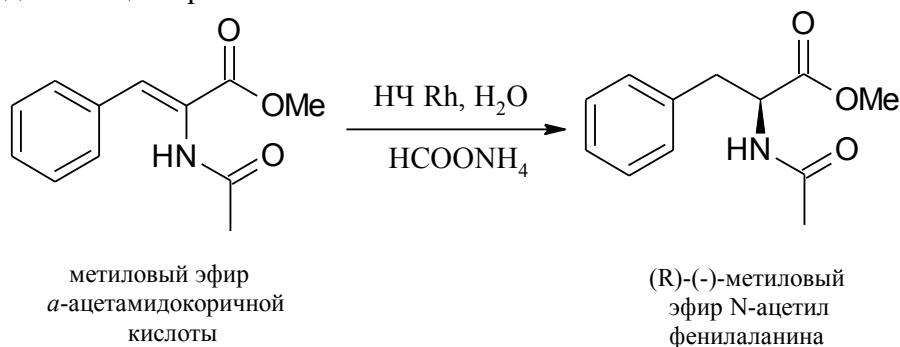
1. I. A. Shkrob, T. W. Marin, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 14766.
2. J. P. Hallett, T. Welton, *Chemical Reviews*, 2011, **111**, 3508.
3. R. K. Goyal, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **195**, 55.
4. С. А. Приходько, А. Ю. Шабалин, М. М. Шмаков, В. В. Бардин, Н. Ю. Адонин, *Изв.РАН, Сер. Хим.*, 2020, 17.
5. T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1096.

# ГИДРИРОВАНИЕ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА АЦЕТАМИДОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ НА НАНОЧАСТИЦАХ РОДИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ (-)- ЦИНХОНИДИНОМ

*Радайкин Д.Г., Страхов В.О., Ниндакова Л.О.*

*Иркутский национальный исследовательский технический университет  
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, Россия*

Ранее было показано, что коллоидные наночастицы металлов, модифицированные оптически активными стабилизаторами, проявляют каталитическую активность в энантиоселективном гидрировании и гидрировании переносом водорода на кетоны от источников [1,2]. В данном исследовании изучено асимметрическое гидрирование с переносом водорода (АГПВ) метилового эфира  $\alpha$ -ацетамидокоричной кислоты на хирально-модифицированных наночастицах родия в водной среде. Реакция протекает по схеме:



**Схема 1.** АГПВ метилового эфира  $\alpha$ -ацетамидокоричной кислоты на наночастицах родия

Суспензию наночастиц родия готовили восстановлением  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  водным раствором тетра-борогидрида натрия в присутствии хирального модификатора (8*S*,9*R*)-(-)-цинхонидина. В качестве источника водорода применяли формиат аммония ( $\text{HCOONH}_4$ ).

При ГПВ эфира  $\alpha$ -ацетамидокоричной кислоты в водном растворе хирально-модифицированных наночастиц родия образуется избыток метилового эфира R(-)-N-ацетилфенилаланина 50 %, конверсия составляет 38%. Введение 1 мл метанола приводит к увеличению конверсии до 64%, но в то же время падает и.э. до 27 %.

Процесс протекает в следующих условиях:  $\text{NaBH}_4/\text{Rh} = 1.5$ ;  $\text{Sub}/\text{Rh} = 280$ ,  $\text{HCOONH}_4/\text{Rh} = 120$ ; растворитель - вода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Иркутского национального исследовательского технического университета [Грант 04-ФПК-19].

## Литература

1. F. Leng, I. C. Gerber, M. R. Axet, F. Serp, *Comptes Rendus Chimie* 2018, **21**, 346.
2. T. Mallat, E. Orglmeister, A. Baiker, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 4863A.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПРОПИТОЧНОГО РАСТВОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NiMo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА

*Ревякин М.Е.<sup>1</sup>, Казаков М.О.<sup>1</sup>, Надеина К.А.<sup>1</sup>, Ватутина Ю.В.<sup>1</sup>, Данилова И.Г.<sup>1</sup>, Кондрашев Д.О.<sup>2</sup>, Головачев В.А.<sup>2</sup>, Клейменов А.В.<sup>2</sup>, Ведерников О.С.<sup>2</sup>, Климов О.В.<sup>1</sup>, Носков А.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*  
<sup>2</sup>*ПАО «Газпром нефть», ул. Почтамтская, 3-5, Санкт-Петербург, Россия*

Бифункциональные катализаторы, содержащие цеолит и гидрирующий компонент (Ni-Mo(W)-S или Pt) широко используются в процессе гидрокрекинга (ГК). Баланс между кислотной и гидрирующей функцией определяет активность и селективность катализаторов ГК и распределение продуктов. Катализаторы с более высокой кислотностью, но более слабой гидрирующей активностью, будут обеспечивать получение легких продуктов, таких как нефтяные газы, в то время как катализаторы с более низкой кислотностью и повышенной гидрирующей активностью будут давать средние дистилляты. Большое внимание в научных исследованиях уделяется разработке подходов к регулированию гидрирующих и кислотных свойств катализаторов ГК. Целью данного исследования было изучение влияния состава пропиточного раствора на физико-химические и каталитические свойства NiMo-цеолитных катализаторов гидрокрекинга. Для достижения этой цели была приготовлена серия образцов с использованием различных пропиточных растворов (предшественники Ni и Mo, фосфорная кислота, лимонная кислота, диэтиленгликоль).

Носитель для катализаторов ГК (30 мас.% цеолита) готовили смешением цеолита USY и AlOOH с последующей пептизацией, экструзией, сушкой и прокаливанием. Катализаторы NiMo/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10.0 мас.% Mo и 3.0 мас.% Ni) получали пропиткой носителя по влагоёмкости водными растворами, содержащими предшественники Ni и Mo с различными добавками. Полученные образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ОЭС-ИСП, РФА, ПЭМВР, <sup>29</sup>Si ЯМР, РФЭС, ТПВ, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Для оценки каталитических свойств образцы тестировали в модельных реакциях гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина (240°C; 3.5 МПа; 20 ч<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/сырье 200 об./об.), а также гидрокрекинга n-декана (330°C и 350°C; 3.5 МПа; 8 ч<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/сырье 500 об./об.).

**Таблица 1.** Характеристики исследуемых образцов

Образец	Пропиточный раствор NiMo	Содержание, мас.%			Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объём пор, см <sup>3</sup> /г	
		Ni	Mo	P		V <sub>общ</sub>	V <sub>микро</sub>
Носитель	-	-	-	-	415	0.70	0.07
NiMo	Последовательно Mo→прокаливание→Ni	2.7	9.4	-	328	0.54	0.06
NiMo+ЛК	Ni + Mo + ЛК	2.6	9.4	-	357	0.57	0.06
NiMo+РА	Ni + Mo + РА	2.9	10.0	2.0	306	0.50	0.06
NiMo+ЛК+ДЭГ	Ni + Mo + ЛК + ДЭГ	2.7	9.6	-	356	0.58	0.07
NiMo+ЛК+РА	Ni + Mo + ЛК + РА	2.6	9.5	1.8	328	0.51	0.07

ЛК – лимонная кислота; РА – фосфорная кислота; ДЭГ – диэтиленгликоль



Описание и текстурные характеристики носителя и соответствующих катализаторов представлены в

Таблица 1. Согласно полученным результатам, катализаторы имеют практически одинаковое содержание металлов и довольно близкие текстурные характеристики. Следует отметить, что значительного уменьшения объема микропор после нанесения металлов для всех исследуемых образцов не наблюдается.

Результаты ПЭМВР, РФЭС и ТПВ показывают, что состояние и морфология нанесенных Ni и Mo для катализаторов, полученных с пропиточными растворами различного состава, отличаются. В то же время пропитка различными растворами влияет и на кислотные свойства катализаторов. Согласно данным  $^{29}\text{Si}$  ЯМР присутствие лимонной кислоты в пропиточном растворе приводит к изменению соотношения Si/Al в каркасе цеолита USY.

**Таблица 2.** Каталитические свойства исследуемых образцов

Образец	Гидрирующая функция		Кислотная функция	
	Конверсия, %		Конверсия n-декана, %	
	ДБГ	Нафталин	330°C	350°C
NiMo	41.7	48.2	32.2	45.3
NiMo+ЛК	46.1	48.6	33.8	46.9
NiMo+РА	31.9	50.3	37.9	51.7
NiMo+ЛК+ДЭГ	45.7	54.4	35.7	47.5
NiMo+ЛК+РА	33.7	53.4	37.5	50.9

Изменение гидрирующих и кислотных свойств катализаторов ГК, полученных с использованием различных пропиточных растворов, приводит к изменению каталитических свойств (Таблица 2). Таким образом, использование пропиточных растворов различного состава на стадии нанесения металлов может влиять как на гидрирующую, так и на кислотную функцию бифункционального катализатора гидрокрекинга. Этот подход может быть использован для регулирования гидрирующих и кислотных свойств цеолитных катализаторов гидрокрекинга.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710077-4)

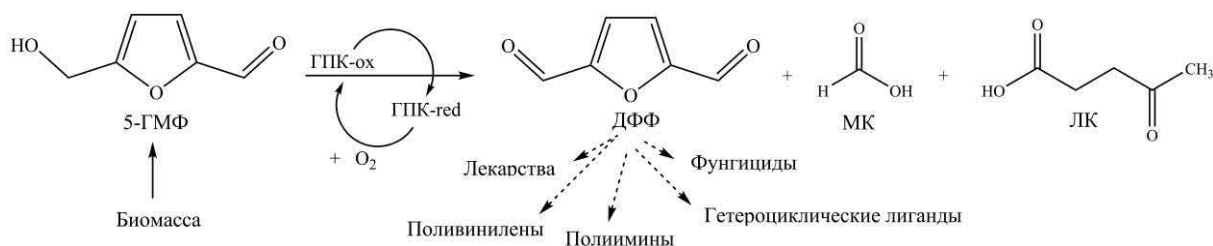
# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В 2,5-ДИФОРМИЛФУРАН В ПРИСУТСТВИИ $\text{PMoV}$ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

*Родикова Ю.А., Жижина Е.Г.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

В настоящее время важной задачей является разработка экологически чистых каталитических методов получения малотоннажных соединений и интермедиатов из продуктов переработки биомассы вместо ископаемых ресурсов. 2,5-Диформилфуран (ДФФ) является ценным соединением с симметричной и ненасыщенной структурой, которое применяется в синтезе различных полимеров с интересными оптическими и электронными свойствами, гетероциклических лигандов, фунгицидов, лекарственных препаратов.<sup>[1-3]</sup> Наиболее перспективные методы получения ДФФ основаны на прямом окислении 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) в присутствии различных катализаторов ( $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{zeolite}$ ,<sup>[5]</sup>  $\text{Ru}/\gamma\text{-alumina}$ <sup>[6]</sup> и др.). Однако нестабильность катализаторов, сложность их эффективного отделения от продуктов и повторного использования, жесткие реакционные условия ограничивают применение большинства предложенных систем.

Ванадийсодержащие гетерополиокислоты ( $\text{PMoV}$  ГПК) представляют собой эффективные катализаторы окисления, особенностями которых являются непосредственный синтез из простых оксидов с использованием безотходного «пероксидного» метода, возможность контроля окислительной активности путем изменения содержания ванадия(V) ( $\text{V}^{\text{V}}$ ), а также быстрая регенерация в автоклаве под давлением кислорода. Данные катализаторы брутто-состава  $\text{H}_a\text{P}_z\text{Mo}_y\text{V}_x\text{O}_b$  были синтезированы, охарактеризованы и исследованы в окислении 5-ГМФ в ДФФ (Рис. 1).



**Рис. 1.** Окисление 5-ГМФ в ДФФ в присутствии  $\text{PMoV}$  ГПК

Исследование синтезированных ГПК пяти различных составов ( $\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_5\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ ,  $\text{Co}_2\text{H}_6\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$  и  $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ ) простыми инструментальными методами (измерение pH, потенциометрия, титрование) и ЯМР показало, что полученные 0.20-0.25 М водные растворы содержат набор анионов со структурой Кеггина, которые остаются стабильными при замене ионов  $\text{H}^+$  катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Co}^{2+}$ , повышении содержания  $\text{V}^{\text{V}}$ , а также регенерации. Полученные катализаторы обладают как высоким окислительным потенциалом, так и высокой кислотностью Бренстеда, причем оба этих свойства влияют на распределение продуктов.

Однофазное окисление 5-ГМФ в водном растворе 0.20 М  $\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$  в присутствии смешивающихся с водой растворителей, широко применяемых при

получении 5-ГМФ из углеводов, привело к низкому выходу ДФФ (32%) из-за конкурентного процесса образования левулиновой и муравьиной кислот. Проведение реакции в двухфазной системе в присутствии трудно растворимых в воде растворителей позволило значительно увеличить выход целевого продукта (67% при использовании метилизобутилкетона (МИБК)), а также решить проблемы, связанные с отделением катализатора. Было установлено, что повышение температуры реакции и содержания V<sup>V</sup> в брутто-составе катализатора увеличивает выход желаемого продукта. В то же время рост кислотности катализатора с увеличением количества ванадия оказывает противоположное влияние, способствуя образованию продуктов гидролиза – муравьиной и левулиновой кислот. Обнаружено, что кислые соли имеют более низкую кислотность по сравнению с незамещенными растворами ГПК, что повышает их каталитическую эффективность. В оптимизированных условиях реакции выход ДФФ 92% был достигнут в присутствии Co<sub>2</sub>H<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Mo<sub>18</sub>V<sub>7</sub>O<sub>84</sub> в качестве катализатора в среде H<sub>2</sub>O/МИБК за 90 мин при температуре 110 °С. Повторное использование катализатора в 4 циклах показало сохранение его стабильности, а также активности в исследуемой реакции, открывая новый метод получения ДФФ в присутствии растворов ГПК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований в рамках научного проект № 18-33-00073.

#### Литература

1. J. Ma, M. Wang, Z. Du, C. Chen, J. Gao, J. Xu, *Polym. Chem.* 2012, **3**, 2346.
2. R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* 2013, **113**, 1499.
3. I. Delidovich, P. J. C. Hausoul, L. Deng, R. Pfützenreuter, M. Rose, R. Palkovits, *Chem. Rev.* 2016, **116**, 1540.
4. J. F. Nie, H. C. Liu, *Pure Appl. Chem.* 2012, **84**, 765.
5. I. Sádaba, Y. Y. Gorbanev, S. Kegnaes, S. S. R. Putluru, R. W. Berg, A. Riisager, *ChemCatChem* 2013, **5**, 284.
6. C. A. Antonyraj, J. Jeong, B. Kim, S. Shin, S. Kim, K.-Y. Lee, J. K. Cho, *J. Ind. Eng. Chem.* 2013, **19**, 1056.

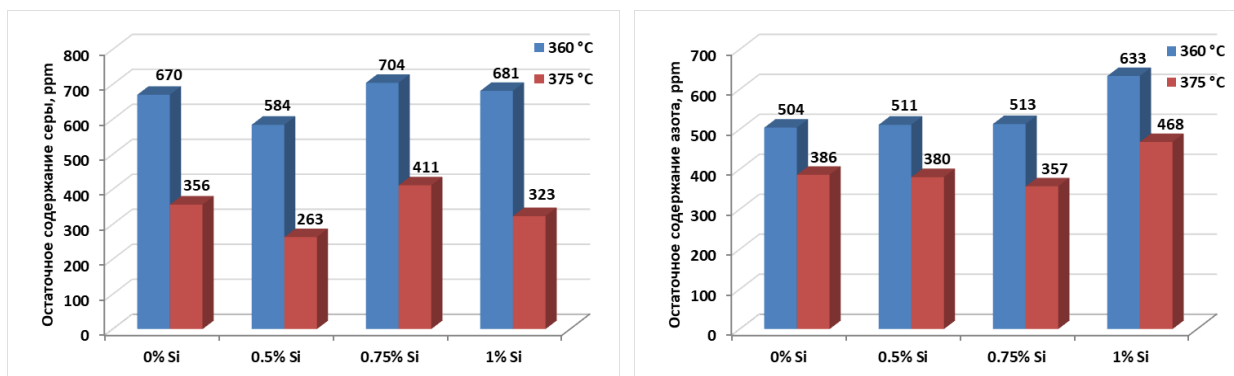
# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ NiMo/Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕДГИДРООЧИСТКИ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПОВЫШЕННОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ЦЕЛЕВЫХ РЕАКЦИЯХ

*Романова Т.С.<sup>1,2</sup>, Надеина К.А.<sup>2</sup>, Казаков М.О.<sup>2</sup>, Герасимов Е.Ю.<sup>2</sup>, Пахарукова В.П.<sup>2</sup>, Сайко А.В.<sup>2</sup>,  
Ковальская А.А.<sup>2</sup>, Климов О.В.<sup>2</sup>, Носков А.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

Цели катализаторов гидроочистки вакуумного газойля (ВГО) состоят в том, чтобы снизить содержание соединений серы и азота и защитить катализаторы дальнейших процессов. Активность катализатора гидроочистки зависит от активного компонента и носителя. Обычно NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> широко используется в качестве катализатора гидроочистки ВГО [1]. Оксид алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) используется в качестве носителя из-за его высокой механической прочности, термической стабильности и высокоразвитой поверхности. [2]. Улучшение каталитических свойств за счет оптимизации кислотных и текстурных характеристик носителя возможно путем добавления модифицирующего агента, например, кремния. Добавление Si к предшественнику оксида алюминия может быть перспективным для процесса гидродесульфуризации (ГДС). В настоящей работе предшественник Si добавляли в различных концентрациях (от 0 до 1 мас.%) к предшественнику оксида алюминия. Были исследованы носители Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo-катализаторы (15,0% Mo и 3,5% Ni, 1,2% P) на основе этих кремнийсодержащих порошков. Текстурные характеристики определяли методом физической адсорбции азота. Анализы методами ПЭМВР, РФА и ЯМР также были выполнены. Катализаторы были испытаны в гидроочистке ВГО. Было показано, что добавление Si к предшественнику оксида алюминия значительно увеличивает активность катализаторов в реакциях ГДС и гидроденитрогенизации (ГДН) (Рис.1). Для наиболее активного катализатора, содержащего 0,5 мас.% Si, отмечены уменьшение количества слоёв в пакете, средней длины слоя и удельной поверхности. Также наблюдалось образование более широких мезопор.



**Рис. 1.** Остаточное содержание серы (слева) и азота (справа) в гидроочищенном ВГО для экспериментальных катализаторов, приготовленных методом введения кремния в псевдобемит

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН  
(проект АААА-А17-117041710077-4).

#### Литература

1. O. V. Klimov, et al., *Catalysis Today* 2016, **271**, 56.
2. X. Liu, X. Li, & Z. Yan, et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, **121-122**, 50.

## ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/ZSM-22

*Сайбулина Э.Р., Федорова Е.Д., Булучевский Е.А., Булучевская Л.А., Лавренов А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

В настоящее время производство топлив из возобновляемых источников сырья является актуальной задачей. С помощью процесса гидродеоксигенации растительных и животных жиров возможно получать экологически чистое топливо, которое по своим характеристикам идентично традиционному нефтяному дизельному топливу. Как правило, продукты гидродеоксигенации, полученные на традиционных катализаторах гидроочистки, содержат большое количество н-алканов [1]. Для улучшения низкотемпературных характеристик такие топлива дополнительно подвергают изомеризационной депарафинизации на цеолитсодержащих катализаторах с нанесенными благородными металлами [2], однако двухступенчатая переработка масложирового сырья экономически менее целесообразна, чем одностадийные процессы. В литературе [3-6] описаны попытки проведения процессов гидродеоксигенации и изомеризации в одну стадию на цеолитных катализаторах, содержащих благородные металлы.

Основная цель данной работы – изучить влияние содержания одномерного цеолита ZSM-22 в составе Pt-содержащего катализатора на основные показатели процесса гидродеоксигенации подсолнечного масла. Смешением псевдобемита с ZSM-22 была получена серия носителей, в которых содержание цеолита варьировалось от 15 до 70 мас.%. Платиносодержащие катализаторы гидродеоксигенации получены пропиткой носителей по влагоемкости из раствора  $H_2PtCl_6$ . Содержание платины во всех образцах было одинаковым и составляло 1 мас.%.

Испытания проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при следующих условиях: давление 4 МПа, температура 320°C, массовая скорость подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, соотношение  $H_2$  : сырье 2500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В качестве сырья использовали рафинированное подсолнечное масло производства ООО «МЭЗ Юг Руси». Продолжительность исследований составляла 8 ч. Катализаторы предварительно были восстановлены в токе водорода при 500°C в течение 1 часа.

По данным ЯМР спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H установлено, что на всех образцах катализаторов протекает полная гидродеоксигенация подсолнечного масла и исчерпывающее гидрирование двойных связей. Основными продуктами процесса являются жидкие нормальные, изо- и циклоалканы C<sub>5+</sub>, углеводородные и неорганические газы (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>), а также вода (рис. 1а).

При увеличении содержания цеолита в носителе с 15 до 70% наблюдается уменьшение выхода целевой дизельной фракции C<sub>11-20</sub> с 78 до 58% и увеличение количества побочных продуктов – газов, бензиновой фракции (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), что свидетельствует о росте нежелательных процессов гидрокрекинга. Однако из рис. 1б видно, что одновременно с ростом содержания цеолита в носителе растет изомеризирующая способность катализаторов: доля изомеров дизельной фракции, полученной на катализаторе с 70% содержанием цеолита, достигает 39%.

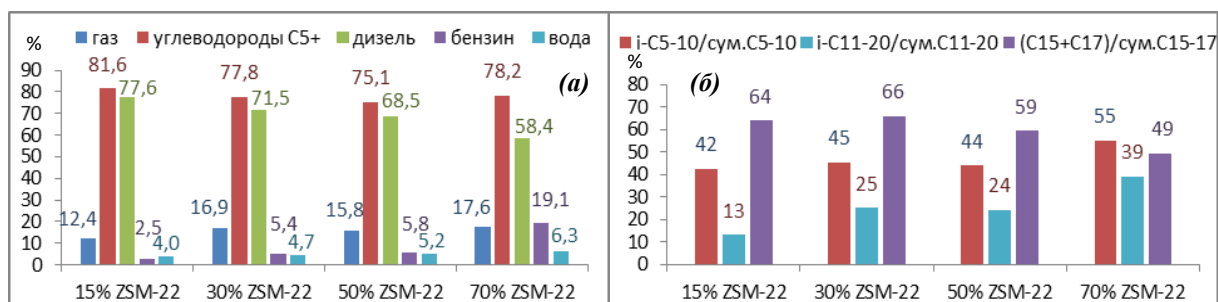


Рис. 1. Выход основных продуктов гидродеоксигенации (а), соотношения продуктов (б)

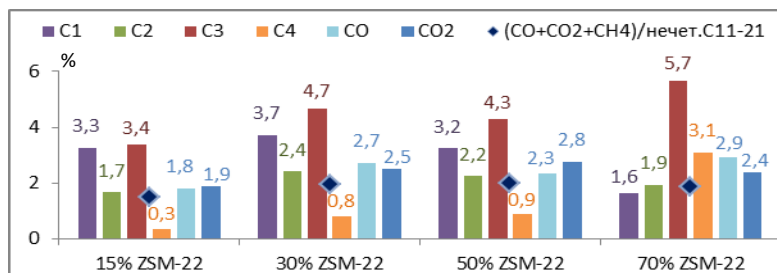


Рис. 2. Выход газов

Отношение суммы CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> к сумме углеводородов C<sub>11-21</sub> с нечетным количеством атомов углерода варьируется в пределах от 1,48 до 2,01 (рис. 2). Это говорит о том, что образование газов C<sub>1</sub> происходит не только за счет целевых реакций декарбосилирования/декарбонилирования, но и за счет вторичных процессов, таких как гидрогенолиз и гидрокрекинг углеводородов, метанирование CO и CO<sub>2</sub>, восстановление CO<sub>2</sub> водородом и окисление CO водой.

Из отношения C<sub>15</sub>+C<sub>17</sub>/ΣC<sub>15-18</sub> видно, что образование углеводородов C<sub>5+</sub> и дизельной фракции на катализаторе с 70% содержанием ZSM-22 происходит как за счет реакций декарбосилирования/декарбонилирования (deCO<sub>x</sub>), так и за счет прямой гидродеоксигенации (R=50%), а на катализаторах с 15-50% содержанием цеолита в основном протекают реакции deCO<sub>x</sub> (R>50%) (рис. 1б).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3). Физико-химические исследования выполнены с применением научного оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

#### Литература

1. M. Mohammad, T. K. Hari, Z. Yaakob, Y. C. Sharma, K. Sopian, *Renewable and Sustainable Energy* 2013, **22**, 121.
2. Patent WO 2013/050653 A1, Publ. 2013
3. O. V. Kikhtyanin, A. E. Rubanov, A. B. Ayupov, G. V. Echevsky, *Fuel* 2010, **89**, 3085.
4. I.-H. Choi, K.-R. Hwang, J.-S. Han, K.-H. Lee, Ji Sun Yun, J.-S. Lee, *Fuel* 2015, **158**, 98.
5. S. Liu, Q. Zhu, Q. Guan, L. He, W. Li, *Bioresour. Technol.* 2015, **183**, 93.
6. C. Wang, Z. Tian, L. Wang, R. Xu, Q. Liu, W. Qu, H. Ma and B. Wang, *ChemSusChem* 2012, **5**, 1974.

## ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СПОСОБА ГАЗИФИКАЦИИ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ЗАДАНЫМ ОТНОШЕНИЕ $H_2/CO$

*Салиев А.Н.*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Россия*

Разведенные запасы низкосортных углей Российской Федерации составляют около 67 млрд. т [1]. Высокое содержание балластных веществ, низкая теплота сгорания, а также существенная удаленность основных потребителей от мест их добычи определяют незначительную долю вовлеченности данных ресурсов в топливно-энергетический баланс страны.

Выходом из сложившейся ситуации является использование технологии газификации низкосортных углей непосредственно на месторождениях для получения синтез-газа (смеси  $CO$  и  $H_2$ ), который может использоваться, например, в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша (ФТ-синтез).

Известно, что для проведения ФТ-синтеза необходим синтез-газ с отношением  $H_2/CO$  равным 1,5–2. Однако на практике, в процессе газификации, не всегда удаётся достичь предпочтительного состава синтез-газа, обычно отношение  $H_2/CO$  меньше 1,5.

Повысить отношение  $H_2/CO$  в синтез-газе можно за счет использования процесса двухстадийной газификации, где первой стадией является практически полное сжигание угля, а на второй стадии в продукты сгорания подается вторичный окислитель и уголь. В настоящее время проводятся активные разработки подобного процесса [2], однако они ориентированы в первую очередь на получение генераторного газа для выработки электроэнергии, поэтому его состав может не удовлетворять требованиям, которые предъявляются к сырьевому газу для ФТ-синтеза.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса двухстадийной газификации низкосортного угля с использованием методов химической термодинамики и определение режимов процесса, обеспечивающих получение синтез-газа с отношением  $H_2/CO$  равным 2.

Исследование влияния режимов процесса двухстадийной газификации на равновесный состав образующегося газа проводили методом минимизации значения свободной энергии Гиббса. Для термодинамического моделирования выбран Ирша-Бородинский уголь марки Б2 Канско-Ачинского угольного бассейна [3].

Термодинамический анализ процесса двухстадийной газификации выполнен в условиях фиксированного давления ( $P=0,1$  МПа) в адиабатическом режиме при температуре исходных реагентов равной  $25^\circ C$ .

Первой стадией процесса выбрана воздушная газификация, где окислителем является кислород воздуха. Количество кислорода задавалось как  $\alpha$  – доля стехиометрически необходимого окислителя для полного сгорания угля, которое было определено согласно методике, представленной в [4]. Для всех режимов газификации основными компонентами генераторного газа являлись  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ . Содержание соединений серы и азота не превышало 0,5 об. %.

При значениях  $\alpha=0,1-0,3$  генераторный газ более, чем на 50%, состоит из горючих компонентов ( $CO$  и  $H_2$ ). Появление водорода в генераторном газе является следствием разложения угля в условиях недостатка окислителя. Адиабатическая температура процесса при значениях  $\alpha=0,1-0,3$  изменяется в интервале  $980-1190^\circ C$ . Образование



CO<sub>2</sub> при данных режимах незначительно. Увеличение значений  $\alpha$  от 0,4 до 1,0 приводит к появлению в генераторном газе CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а при значениях  $\alpha=1$  генераторный газ практически полностью состоит из негорючих компонентов, наблюдается закономерный рост адиабатической температуры процесса в интервале 1395–2115°C.

На второй стадии процесса в продукты воздушной газификации подается вторичный уголь и окислитель – вода. Количество угля и воды задавалось в виде:

$$\frac{m(\text{угля})_2}{m(\text{угля})_1} = 0,2 - 1,0$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})_2}{m(\text{угля})_1} = 0,5 - 3,5$$

где  $m(\text{угля})_2$  и  $m(\text{H}_2\text{O})_2$  – масса угля и воды, поданных на второй стадии процесса,  $m(\text{угля})_1$  – масса угля, поданного на первой стадии процесс.

Увеличение количества подаваемого угля (0,2–1,0) приводит к снижению концентрации CO<sub>2</sub> в генераторном газе, что является следствием протекания реакции Белла-Будуара. Вследствие этого, генераторный газ второй стадии процесса содержит больше CO, чем его образовалось в условиях воздушной газификации. Использование воды в качестве окислителя приводит к образованию H<sub>2</sub> и CO по реакции конверсии водяного пара с углеродом. Увеличение количеств подаваемой воды (0,5–3,5) закономерно приводит к росту концентрации водорода в генераторном газе. Однако при этом отмечается уменьшение содержания CO, что является следствием его конверсии водяным паром до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Первые две реакции интенсивно протекают в условиях высоких температур, которые достигаются при значениях  $\alpha > 0,8$  на первой стадии процесса. При значениях  $\alpha < 0,8$  температура второй стадии снижается – создаются благоприятные условия для протекания реакции конверсии CO. Адиабатическая температура второй стадии ниже (700–1010°C), чем на стадии воздушной газификации, что является следствием протекания преимущественно эндотермических реакций.

Требуемый состав генераторного газа (H<sub>2</sub>/CO=2) может быть получен за счет изменения количеств подаваемых угля и воды на второй стадии процесса в интервалах 0,2–1,0 и 1,5–3,5, соответственно, во всем изучаемом интервале значений  $\alpha$  на стадии воздушной газификации. Таким образом, проведенный теоретический анализ позволил определить влияние основных технологических режимов каждой стадии процесса газификации на состав генераторного газа. Показано, что использование процесса двухстадийной газификации для переработки низкосортного угля позволяет получить синтез-газ с требуемым отношением H<sub>2</sub>/CO для синтеза углеводородов методом Фишера–Тропша.

Работа выполнена в рамках г/з: «Каталитическая переработка углеродсодержащих материалов в синтетические моторные топлива, изопарафиновые и поли-альфа-олефиновые масла» (заявка № 2019-0990).

#### Литература

1. В.Г. Лурий, А.Н. Панкратов, *Уголь* 2013, **11**, 36.
2. А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, Ц. Линянь, П.В. Осипов, *Теплоэнергетика*, 2016, **11**, 40.
3. М.Я. Шпирт, Е.С. Скачкова *Горный информационно-аналитический бюллетень*, 2014, **1**, 295.
4. А.М. Гюльмалиев, И.А. Султангузин, А.В. Федюхин, Т.А. Степанова, *Химия твердого топлива*, 2014, **3**, 21.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

*Свириденко Н.Н.<sup>1</sup>, Восмериков А.В.<sup>1</sup>, Аглиуллин М.Р.<sup>2</sup>, Кутенов Б.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, Уфа, Россия*

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Мировые ресурсы тяжелых нефтей и природных битумов значительно превышают запасы легких и оцениваются более чем в 810 млрд. т. [1]. Большими запасами природных битумов располагают Канада и Венесуэла, значительные запасы также имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай. По разным оценкам на территории Российской Федерации сосредоточено от 30 до 75 млрд. т. тяжелой нефти и природных битумов [1].

Одной из основных проблем, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья, является высокое содержание в его составе высокомолекулярных гетеросодержащих соединений - асфальтенов и смол, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [2-3]. Цель данной работы – определение оптимального количества модификатора на поверхности алюмосиликата для увеличения выхода светлых фракций за счет повышения глубины деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти.

В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая нефть Кармальского месторождения. Данный объект является высокосернистыми (содержание серы 3,65 %), с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (29,7 % мас.). По данным фракционного состава в нефти содержатся фракции, выкипающие до 360 °С – 41,3 % мас.

*Таблица 1. Характеристика катализаторов*

Катализаторы	Параметры				
	$D_{cp}, \text{Å}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	Силикатный модуль
Al-Si № 1	50	500	0.05	0.62	20
Al-Si № 2	70	600	0.05	0.74	40

В качестве катализаторов были взяты аморфные алюмосиликаты (ААС), полученные в Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) методом золь-гель синтеза (таблица 1) [4]. Крекинг сырья проводился в автоклавах объемом 12 см<sup>3</sup> при температуре 450 °С и продолжительности 100 минут в среде воздуха. Ранее нами были определены оптимальные количества Al-Si № 1 – 1,0 % и Al-Si № 2 – 0,5 % мас. от сырья. В качестве модификаторов были использованы карбид вольфрама и нихрома [5]. Количество модификатора на поверхности катализатора варьировалось от 0,5 до 2,0 % мас. В таблице 2 представлены оптимальные значения модификаторов на поверхности катализаторов при крекинге сырья. Оптимальные значения определялись по деструкции смол и асфальтенов и по выходу светлых фракций (НК-360°С), газа и кокса.

Исходя из данных таблицы 2 видно, что добавление модификаторов на катализатор, значительно увеличивает выход светлых фракций. Для катализатора Al-Si № 1 видно, что добавка 1,5 % мас. модификатора приводит к увеличению выхода

бензиновой фракций на 9,0 % и уменьшению дизельной фракции на 0,9 % мас. в сравнении с крекингом без модификатора. При каталитическом крекинге нефти с добавлением модифицированного катализатора Al-Si № 2 – 0,5 % мас. происходит увеличение выхода фракции НК-200 °С на 11,1 % мас., а выход фракций 200-360 °С уменьшается на 3,7 % мас.

**Таблица 2.** Фракционный и материальный состав продуктов крекинга нефти в присутствии катализаторов

Образцы	Содержание, % мас.						
	НК-200 °С	200–360 °С	М	С	А	Г	ПУ
Исходная нефть	6.7	34.6	70.3	24.5	5.2	0.0	0.0
Крекинг без катализатора	12.7	39.4	72.9	17.9	5.4	1.8	2.0
Количество модификатора на Al-Si № 1, % мас.							
0,0	12,4	48,9	80,5	12,2	3,5	2,6	1,2
1,5	21,4	48,0	79,7	7,6	3,0	7,6	2,2
Количество модификатора на Al-Si № 2, % мас.							
0,0	15,5	49,6	78,2	12,8	4,0	4,1	0,9
0,75	26,6	45,9	79,3	7,0	2,7	7,8	3,2

М-масла; С-смолы; А-асфальтены; Г-газ; ПУ- продукты уплотнения

Добавка модифицированных Al-Si, позволяет разрушить дополнительно от 5 до 6 % мас. смолисто-асфальтеновых компонентов. Выход продуктов уплотнения увеличился в 2-3 раза по сравнению с крекингом не модифицированных Al-Si №1 и №2. Рост газообразных продуктов крекинга указывает на ускорение реакций деструкции компонентов нефти.

Таким образом, установлено, что предварительное модифицирование Al-Si порошком WC/NiCr, позволяет при крекинге тяжелой нефти получать дополнительные количества моторных топлив и масляных дистиллятов. Показано, что увеличение удельной поверхности и размера пор в катализаторе позволяет снизить количество добавки модификатора для катализатора при крекинге битума с 2,0 % до 0,5 % мас.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### Литература

1. Р. Х. Муслимов, Г. В. Романов, Г. П. Каюкова, Т. Н. Юсупова, С. М. Петров, *ЭКО* 2012, **1**, 35.
2. А. Г. Окунев, Е. В. Пархомчук, А. И. Лысиков, П. Д. Парунин, В. С. Семейкина, В. Н. Пармон, *Успехи химии* 2015, **9**, 987.
3. H. Shahandeh, Z. Li, *Energy & Fuels* 2016, **30**, 5202.
4. M. R. Agliullin, N. G. Grigor'eva, I. G. Danilova, O. V. Magaev, O. V. Vodyankina, *Kinetics and catalysis* 2015, **56**, 501.
5. Н. Н. Свириденко, Е. Б. Кривцов, А. К. Головки, *Химия в интересах устойчивого развития* 2018, **4**, 427.

## ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЛАГОПРИЯТНОЕ ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$

*Селиванова Н.В.<sup>1</sup>, Ларичев Ю.В.<sup>1,2</sup>, Бердникова П.В.<sup>1</sup>, Пай З.П.<sup>1</sup>*

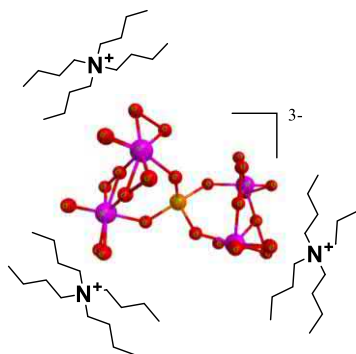
<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

Окислительный катализ является одной из областей химии, в которой в качестве катализаторов применяется широкий круг металлокомплексов, в том числе на основе вольфрама [1-2]. Вольфрамсодержащие пероксокомплексы являются перспективными катализаторами в селективном окислении различных органических субстратов в двухфазных жидких средах [3], в частности, тетрадипероксовольфрамфосфат тетрабутиламмония, синтезированный с использованием в качестве исходных прекурсоров оксометаллата  $H_3PW_{12}O_{40}$ , четвертичной аммониевой соли  $[(Bu^m)_4N]Cl$  и пероксида водорода.

В более ранних наших исследованиях с применением методов EXAFS и КР-спектроскопии [4] было предположено, что образующиеся пероксополиоксокомплексы вольфрама в реакционном растворе находятся в полиядерном состоянии. Наиболее вероятно, структура аниона  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  соответствует тетраядерному комплексу ( $W_4$ ). Тем не менее, вопрос об ядерности комплекса пока остается дискуссионным.

В настоящей работе представлены результаты исследований по оценке размеров пероксокомплексов, образующихся в ходе синтеза, на примере  $[(Bu^m)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  (Рис. 1) с применением метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Метод МУРР позволяет получать информацию о форме и размерах частиц (вне зависимости от типа агрегатного состояния образца). Он может быть применен для идентификации пероксополиоксовольфраматных комплексов в растворе.



**Рис. 1.** Структура комплекса  $[(Bu^m)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$

Анализ результатов исследований с применением метода МУРР показал, что комплекс  $[(Bu^m)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$  состоит из неоднородных по плотности частей: вольфрамсодержащего аниона, окруженного органическими катионами. Этот факт позволил подобрать растворители с плотностью, при которой вклады от анионной и катионной частей комплекса в рентгенограммы МУРР существенно различаются. А именно, в растворе толуола происходит частичная маскировка рассеяния от катионной

части  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$  комплекса, и в результате регистрируется рассеяние преимущественно от аниона  $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ , имеющего существенно меньшие размеры. Максимальный размер комплекса составляет  $11.0 \pm 0.4 \text{ \AA}$ , а размер вольфрамсодержащего аниона –  $5.1 \pm 0.8 \text{ \AA}$ .

Синтезированный катализатор был протестирован в реакциях окисления ряда органических соединений в двухфазных системах (*водная и органическая фазы*). В качестве окислителя использовали 30 %-ный водный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который присутствовал в 2 – 6 кратном избытке относительно стехиометрического количества (Табл. 1).

**Таблица 1.** Окисление органических субстратов (**Sub**) 30 %-ным водным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$

№	Sub	T, °C	[Sub]/[Cat]	$\tau$ , ч	Продукт (Кислота)	Выход, %
1	1-Октен	82	30	6	Гептановая (Энантовая)	24
2	Циклооктен	85	200	3	Октандиовая (Пробковая)	60
3	Октиловый спирт	90	200	3	Октановая (Каприловая)	81
4	Бензиловый спирт	90	200	3	Бензенкарбоновая (Бензойная)	99
5	2(5H)-Фуранон	60	1000	0.25	2,3-Дигидроксипутандиовая (Винная)	92

Таким образом, показано, что тетрадипероксвольфрамфосфат тетрабутиламмония является эффективным катализатором окисления пероксидом водорода ряда органических субстратов с получением ценных импортозамещающих карбоновых кислот. Указанные реакции протекают в мягких условиях при атмосферном давлении, температурах ниже  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и без применения органических растворителей, т.к. роль органической фазы выполняет субстрат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00202а) и в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710081-1).

#### Литература

1. R. A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, USA, New York: Academic Press, 1981, 424 p.
2. S. Sethi, Sh. Jena, P.K. Das, N. Behera. *J. Mol. Struct.* 2019, **1193**, 495.
3. R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* 2003, 1977.
4. Z. P. Pai, D. I. Kochubey, P. V. Berdnikova, et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010, **332**, 122.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ НА НАНЕСЕННЫХ RU/ЦЕОЛИТЫ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Симакова И.Л.<sup>1</sup>, Приходько С.А.<sup>1</sup>, Демидова Ю.С.<sup>1</sup>, Симонов М.Н.<sup>1</sup>, Курченко Ю.В.<sup>1</sup>,  
Niphadkar P.S.<sup>2</sup>, Bokade V.V.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>CSIR-National Chemical Laboratory, 411008, Dr. Homi Bhabha Road, Pune, India

Левулиновая кислота (ЛК) и этиллевулинат (ЭЛ), получаемые из лигноцеллюлозного сырья путем кислотного гидролиза в водной или спиртовой среде, соответственно [1], могут подвергаться различным превращениям по реакции гидрирования в различные соединения, представляющие интерес в качестве компонентов биотоплива. Использование биосырья для производства химических продуктов привлекает все большее внимание исследователей в связи со стремлением развитых стран снизить зависимость от углеводородных ископаемых ресурсов и обеспечить уменьшение выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу. Каталитическим гидрированием ЛК может быть получен гамма-валеролактон (ГВЛ), а также 2-метилтетрагидрофуран, представляющие большой интерес как компоненты биотоплива.

В настоящее время наиболее перспективным катализатором гидрирования ЛК до ГВЛ является Ru/C [2-4]. Вместе с тем превращение ЛК и ЭЛ включает стадию дегидратации и гидрогенолиза (ЭЛ) (Рис. 1), для осуществления которых необходимы кислотные центры.

В работе изучено превращение ЭЛ и ЛК в присутствии Ru, нанесенного на микропористые цеолитные носители (HZSM-5, H-Beta, H-Y, H-USY), отличающиеся величиной поверхности и соотношением Si/Al с целью определения оптимальной кислотности носителя.

Рутениевые катализаторы, нанесенные на микропористые цеолиты, приготовленные золь-гель методом (HZSM-5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 250; H-Beta, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30; H-Y, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5; H-USY, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30), были синтезированы методом пропитки соответствующих носителей раствором RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (0.1 M) с последующим восстановлением молекулярным водородом. Гидрирование ЛК и ЭЛ (6.9 ммол) проводили в диоксане (15 мл) при температуре 165°C и давлении водорода P(H<sub>2</sub>) 16 бар. Катализаторы исследовали методами TEM, XRD, H<sub>2</sub>-TPR и низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>.

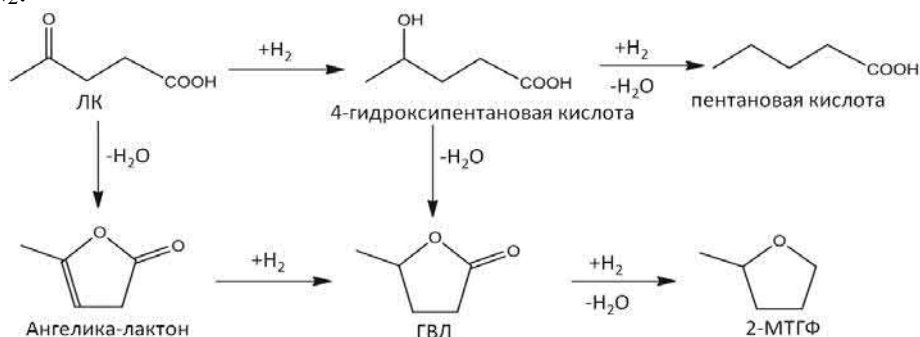
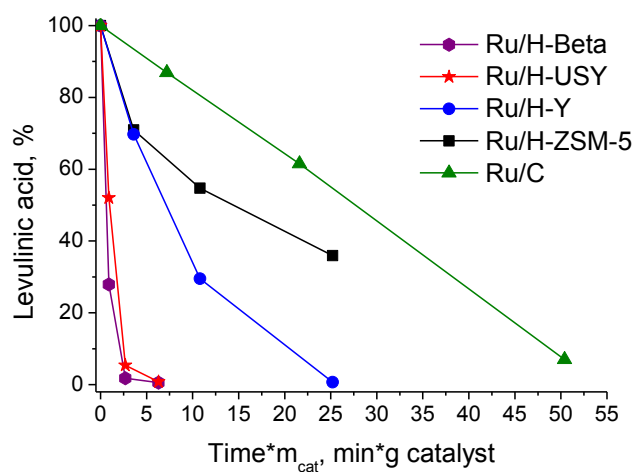


Рис. 1. Схема превращения ЛК в ГВЛ

Результаты тестирования катализаторов свидетельствуют о высокой активности и селективности образования ГВЛ на катализаторах Ru на цеолитах, причем заметно превышающие активность Ru на углеродном носителе (Рис. 2) [5]. Конверсия ЛК увеличивается в ряду Ru/HZSM-5 < Ru/H-Y < Ru/H-USY < Ru/H-Beta.



**Рис. 1.** Активность Ru на различных цеолитных носителях в сравнении с Ru/C - конверсия ЛК. 165°C, 16 бар, [ЛК]<sub>0</sub> = 0,45 М, Мкат 30-240 мг.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ No 18-53-45013 ИНД\_a, INT/RUS/RFBR/P-323 (DST, New Delhi).

#### Литература

1. Z.-P. Yan, L. Lin, S. Li, *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 3853.
2. C. Ortiz-Cervantes, J. J. Garcia, *Inorganica Chimica Acta*, 2013, **397**, 124.
3. I. L. Simakova, D. Yu. Murzin, *J. Energ. Chem.* 2016, **25**, 208.
4. A. S. Piskun, J. Ftouni, Z. Tang, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, H. J. Heeres, *Appl. Catal. A: Gen.* 2018, **549**, 197.
5. I. L. Simakova, Y. S. Demidova, M. N. Simonov, P. S. Niphadkar, V. V. Bokade, N. Devi, P. L. Dheppe, D. Yu. Murzin, *Catalysis for Sustainable Energy* 2019, **6**, 38.

## АДСОРБЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО Pd–Ag КАТАЛИЗАТОРА

*Смирнова Н.С.<sup>1</sup>, Марков П.В.<sup>2</sup>, Машковский И.С.<sup>2</sup>, Бухтияров А.В.<sup>3</sup>, Просвирина И.П.<sup>3</sup>,  
Зубавичус Я.В.<sup>3</sup>, Стахеев А.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект, 47, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Нанесенные биметаллические системы на основе палладия в настоящее время рассматриваются как перспективные катализаторы для ряда важных химических процессов, таких как синтез и паровая конверсия метанола, селективное гидрирование алкиновых соединений, дегидрирование бутана и т.д. Структура поверхности таких катализаторов - один из важнейших факторов, определяющих его селективность. Поскольку условием получения высокоселективного катализатора является однородность активных центров на его поверхности, необходимы эффективные методы управления структурой поверхности катализатора. Поверхностная сегрегация, протекающая под воздействием различных адсорбатов (в частности, СО, О<sub>2</sub> и т.д), может быть использована в качестве метода направленного регулирования свойств катализатора [1]. Цель работы заключалась в исследовании изменения структуры поверхности и каталитических свойств палладий-серебряного катализатора в зависимости от условий (температура, длительность и т.д.) его обработки в токе 30%СО/Н<sub>2</sub>.

Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного СО, на поверхности свежавосстановленного Pd–Ag<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют преимущественно центры Pd<sub>1</sub>, изолированные друг от друга атомами серебра. В ходе обработок катализатора в 30%СО интенсивность полос поглощения, отвечающих мультиточечной адсорбции СО, значительно увеличивается, что связано с разрушением части одноатомных центров Pd<sub>1</sub> и их трансформацией в «димерные» центры Pd<sub>2</sub>. Результаты каталитических испытаний в реакции газофазного селективного гидрирования ацетиленов показывают, что предварительная обработка образца в 30%СО приводит к заметному увеличению активности катализатора, при этом селективность по этилену изменяется незначительно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-13-00285)

### Литература

1. А. Ю. Стахеев, Н. С. Смирнова, П. В. Марков, Г. Н. Баева, Г. О. Брагина, А. В. Рассолов, И. С. Машковский, *Кинет. Катал.* 2018, **59**, 601.



## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Сычев В.В.<sup>1</sup>, Барышников С.В.<sup>1</sup>, Иванов И.П.<sup>1</sup>, Волочаев М.Н.<sup>2</sup>, Таран О.П.<sup>1,3</sup>*

*<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, Россия*

*<sup>2</sup>Институт физики СО РАН, Академгородок, 50/43, Красноярск, Россия*

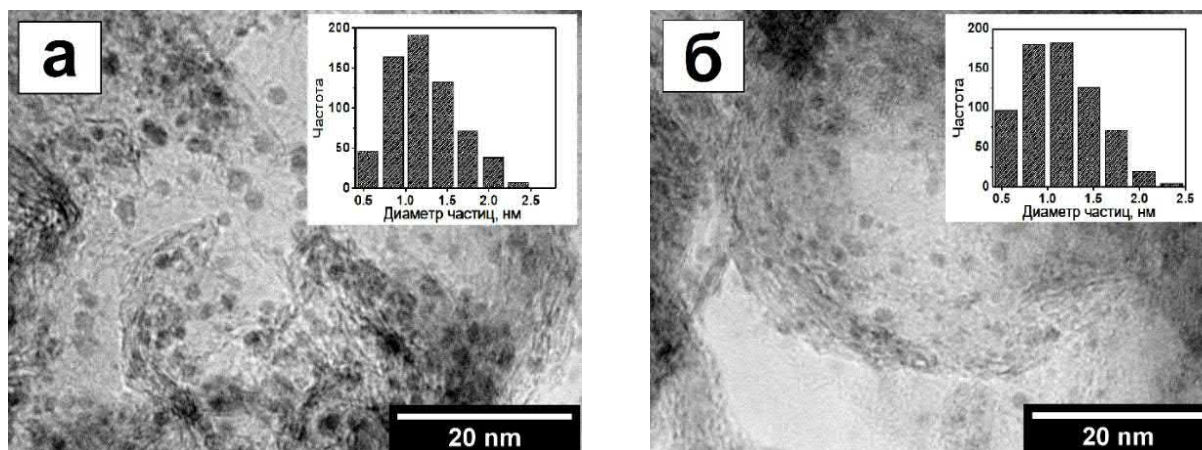
*<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, Россия*

Гамма-валеролактон (ГВЛ) – химическое соединение, платформенная молекула, обладающая огромным потенциалом. ГВЛ, рассматривается как перспективный растворитель, может служить сырьем для производства биотоплива, биополимеров, находит свое применение, как в пищевой, так и фармакологической отраслях промышленности. ГВЛ, что самое важное, может быть получен из возобновляемого сырья - растительной биомассы, методом гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) и алкил-левулинов (АЛ) в присутствии метал-содержащих катализаторов. [1]

Для процесса прямого гидрирования ЛК, АЛ до ГВЛ наиболее часто используются катализаторы на основе рутения, т.к. рутений, среди других металлов платиновой группы, обладает максимальной селективностью по отношению к ГВЛ, и что не менее важно - большей доступностью, по сравнению с катализаторами гидрирования на основе платины и палладия. Однако зачастую в исследованиях используются промышленные катализаторы с большим содержанием активного компонента (5 масс. %). Металл часто закрепляют на носителях, имеющих в своей структуре микропоры, которые в жидкофазной реакции гидрирования ЛК до ГВЛ, могут препятствовать транспорту реагентов к каталитически активным центрам.

Исходя из вышесказанного, целью данной работы является разработка катализаторов на основе рутения, с содержанием активного компонента (1-3 масс.%), нанесенного на мезопористый, графитоподобный углеродный материал (УМ) Сибунит-4 и их испытания в процессе прямого гидрирования ЛК до ГВЛ.

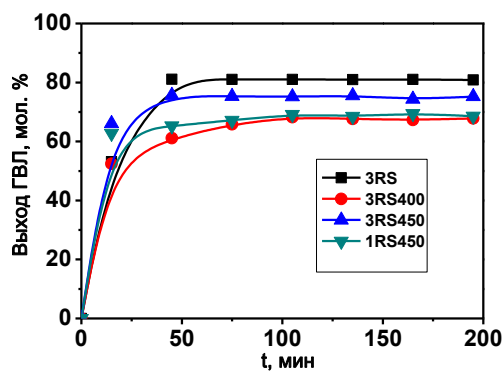
Приготовлена серия 1 и 3% рутениевых катализаторов, на основе окисленного при различных температурах УМ Сибунит-4, по методике, описанной в [2, 3]. Катализаторы исследованы методами ПЭМ, адсорбции N<sub>2</sub>, определены значения рН<sub>тнз</sub> по методу Зёренсена – де Брюина. Окисление носителя позволяет повысить концентрацию поверхностных кислотных групп, ответственных за кислотность и влияющих на размер частиц рутения. Таким образом, была получена серия катализаторов с различными, текстурными характеристиками, кислотными свойствами и распределением наночастиц активного компонента по размеру. При повышении температуры окислительной обработки носителя, размер частиц рутения уменьшается и распределение частиц по размеру, при нанесении, происходит более равномерно (рис. 1).



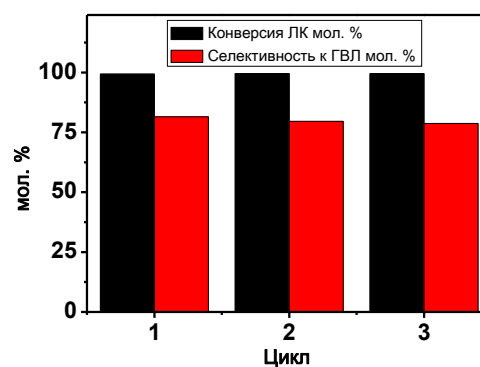
**Рис.1.** Микрофотографии катализаторов (а - 3% Ru катализатор на неокисленном носителе, б - 3%Ru катализатор на носителе, окисленном при 450°С)

Проведена серия экспериментов, направленная на изучение влияния кислотных свойств, приготовленных катализаторов на процесс прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде. Установлено, что повышение кислотности носителя ускоряет реакцию, но приводит к снижению выхода ГВЛ, в результате снижения селективности процесса (рис. 2). Повышение кислотности носителя, предположительно, способно ускорять реакцию как на стадии гидрирования кето-группы, так и на стадии последующей интрамолекулярной лактонизации [4].

Повторные испытания образцов показали, что полученные рутениевые катализаторы, на основе мезопористого графитоподобного материала Сибунит-4, стабильны в водной среде и сохраняют свою каталитическую активность после 3 циклов, при 160°С в течении 3 ч.



**Рис. 2.** Сравнении серии катализаторов в процессе прямого гидрирования ЛК до ГВЛ.  
Условия проведения процесса:  
2.5 г ЛК, 0.125 г кат., 160°С, 195 мин.



**Рис. 3.** Повторные испытания рутениевого катализатора на основе УМ Сибунит-4.  
Условия проведения процесса: 2.5 г ЛК,  
0.125 г кат., 160°С, 195 мин.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-53-16027).

#### Литература

1. D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Green Chem.* 2013, **15**, 584.
2. D. P. Minh, et al., *Applied Catalysis B: Environ* 2007 **73**, 236.
3. O. P. Taran, et al. *Catalysis in Industry* 2013, **5**, 164.
4. A. M. R. Galletti, et al. *Green Chemistry* 2012, **14**, 688.

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В ПОРАХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UiO-66

*Тен С., Тимофеев К.Л., Водянкина О.В., Курманбаева К., Красников А.А., Тараненко С.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

За последние два десятилетия процессы каталитической конверсии биовозобновляемого сырья в ценные продукты привлекают все больше внимание исследователей. Для осуществления подобных превращений необходимы катализаторы с активными центрами различной природы.Metalлоорганические координационные полимеры (МОКП) являются перспективными носителями для создания подобных катализаторов ввиду их большой удельной поверхности, контролируемого размера пор, наличию у них металл-кислородных центров одинаковой архитектуры и возможности дальнейшей модификации привитыми функциональными группами. Среди многочисленных типов МОКП, синтезированных в настоящее время, материал UiO-66 [1], представляющий собой пористый терефталат циркония с общей формулой  $Zr_6O_6(1,4\text{-бензолдикарбоксилат})_6$ , обладающий высокой термической стабильностью, устойчивостью к воздействию различных растворителей, кислот и щелочей, является наиболее привлекательным для разработки многофункциональных каталитических систем. Имобилизация наночастиц каталитически активных благородных металлов (серебро, золото, палладий и др.) внутри пористого пространства UiO-66 необходима для достижения активности такого типа катализаторов в окислительных процессах. В настоящей работе катализаторы, содержащие Ag и AgPd наночастицы, были синтезированы методом пропитки по влагоемкости растворами солей металлов в воде (IWI\_H-2) и ацетонитриле (MeCN\_H2), с последующим восстановлением в токе H<sub>2</sub>, а также методом пропитки из двух растворителей с последующим восстановлением водным раствором гидразина (DS\_N2H2). Целью работы является исследование влияния метода приготовления иммобилизованных Ag(Pd)@UiO-66 катализаторов на их каталитические свойства в реакции окислительной конверсии пропиленгликоля в молочную кислоту.

Анализ изотерм адсорбции Ag@UiO-66 показал значительное снижение площади удельной поверхности при использовании метода пропитки из двух растворителей (Рис.1.), так же обнаружено резкое уменьшение объема пор и небольшое снижение их диаметра, что позволяет сделать вывод о локализации серебряных кластеров/наночастиц внутри пористого пространства UiO-66.

На ЭСДО спектре для образца Ag@UiO-66-DS\_N2H-2 (Рис.2.) наблюдается полоса поглощения при 380 нм, связанная с наличием малых кластеров Ag<sub>n</sub> внутри пористого пространства носителя, а также полосы плазмонного поглощения (ППП) наночастиц серебра при 420 нм. Наличие ППП, смещенной в область 500-550 нм, для образцов, приготовленных методами IWI\_H-2 и MeCN\_H2, свидетельствует о формировании НЧ Ag с размерами >10 нм [2], что говорит об их локализации на внешней поверхности UiO-66, т.к. размер пор полимера намного ниже 10 нм. Анализ рентгенограмм образцов Ag@UiO-66 показал наличие рефлекса Ag (111) для образцов, приготовленных методом пропитки по влагоемкости. Для образца Ag@UiO-66\_DS\_N2H4 рефлекс Ag (111) в области  $2\theta = 38.2^\circ$  отсутствует, что связано с формированием низкоразмерных (< 3нм) кластеров Ag.

В данной работе исследовано влияние добавки палладия на формирование биметаллических частиц внутри пористого пространства UiO-66, а также влияние соотношения Ag/Pd на каталитическую активность бифункциональных катализаторов в реакции окислительной конверсии пропиленгликоля в молочную кислоту в нейтральной среде с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя при варьировании температуры, давления O<sub>2</sub>. Детализирован механизм протекающих превращений пропиленгликоля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (номер проекта 19-73-30026).

#### Литература

1. J. H. Savka et al., *JACS* 2008, **130**, 13850-13851.
2. K. Lee et al., *Surf.Coat.Technol* 2008, **22-23**, 5339-5342.

# ИММОБИЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТОСЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПОРИСТОМ ПРОСТРАНСТВЕ UiO-66

*Тимофеев К.Л., Тен С., Курманбаева К., Водянкина О.В.*

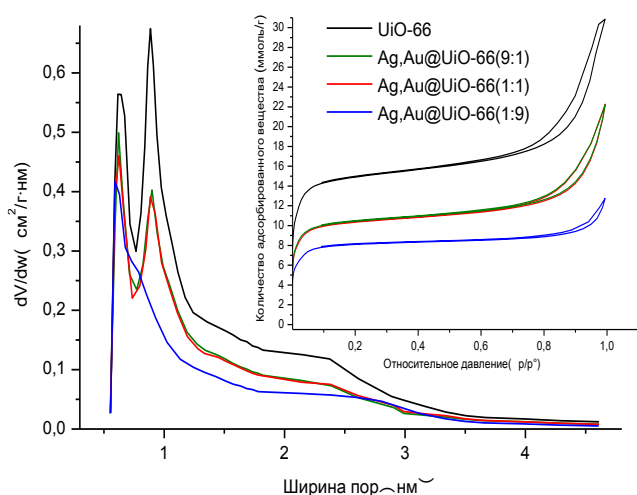
*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

Наночастицы благородных металлов получили широкое применение в гетерогенном катализе [1]. Однако их стабилизация на поверхности и/или в пористом пространстве носителя остается актуальной задачей. Для решения этой проблемы используется ряд носителей, препятствующих образованию агрегатов наночастиц: графен, различные оксиды металлов, гибридные органические и неорганические материалы.

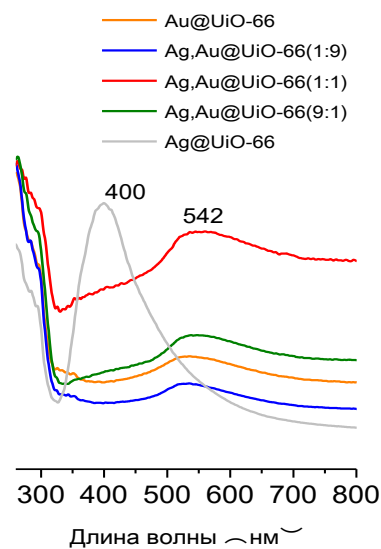
Металлоорганические координационные полимеры (МКОП) – это новый класс пористых материалов, состоящих из ионов или металл-кислородных кластеров, соединенных органическими молекулами-линкерами. МКОП представляют особый интерес в гетерогенном катализе благодаря своим особенностям, а так же позволяют эффективно стабилизировать наночастицы, сохраняя их каталитические свойства.

В данной работе был синтезирован ряд гибридных материалов состава Ag,Au@UiO-66 и изучены их физико-химические характеристики. Методом последовательной пропитки из двух растворителей синтезирована серия образцов состава Ag,Au@UiO-66 с содержанием металла 1% при варьировании соотношения Ag:Au (1:0, 9:1, 1:1, 1:9 и 0:1). В качестве полярного растворителя использовали воду, а неполярного – гептан.

Текстурные характеристики полученных образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> (Рис. 1). После иммобилизации металлов наблюдается снижение площади удельной поверхности для всех образцов. Исходя из данных распределения пор по размерам, видно, что в процессе иммобилизации металлов происходит частичное заполнение пор UiO-66, а для образца с соотношением Ag:Au = 9:1 наблюдается полное заполнение пор с окном 1,1 нм.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции-десорбции и кривые распределения пор по размеру.



**Рис. 2.** Спектры ЭСДО синтезированных образцов.

Синтезированные образцы были исследованы методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) (Рис. 2). Для монометаллических образцов Ag@UiO-66 и Au@UiO-66 наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 400 нм и 542 нм, соответственно. Образцы, содержащие оба металла, имеют полосу поглощения при 535 нм, идентичную п.п. для образца Au@UiO-66. Подавление полосы плазмонного резонанса серебра для образцов Ag,Au@UiO-66 говорит о покрытии поверхности наночастиц серебра атомами золота и формировании биметаллических частиц со структурой “core-shell” [2], наряду с частицами Au<sup>0</sup>.

На дифрактограмме от образца Ag@UiO-66 не обнаружено рефлексов для металлических частиц Ag (Рис. 3), что связано с малым размером наночастиц. Введение золота из водного раствора H<sub>4</sub>AuCl<sub>4</sub> приводит к появлению характеристического пика частиц Au (111) в области 2 $\Theta$  = 38,1 °. При детальном анализе данной области видно, что максимум характеристического пика Au (111) у биметаллических образцов смещен в область 2 $\Theta$  = 38,2 ° (пик Ag (111)), что говорит о взаимодействии частиц серебра и золота [3].

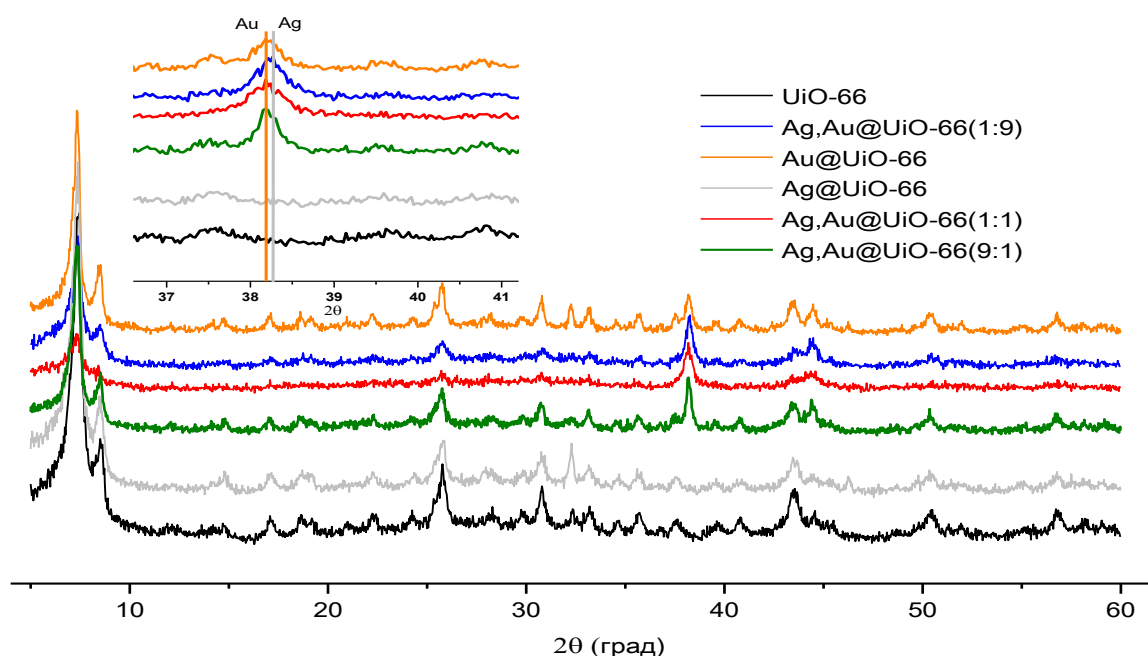


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных образцов

Каталитическая активность полученных образцов исследована в реакции окисления пропиленгликоля в молочную кислоту с использованием кислорода в качестве окислителя в зависимости от температуры, давления кислорода и состава растворителя. Влияние соотношения Ag/Au на каталитические свойства образцов, а также механизм протекающих последовательных превращений будут обсуждены.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 19-73-30026).

#### Литература

1. Yitian Zhou, Le Yu et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2019, **58**, 19202.
2. K. Leus, P. Concepcion et al. *RSC Advances* 2015, **5**, 22334.
3. E. Akbarzadeh, M. Falamarzi, M. R. Gholami *Materials Chemistry and Physics* 2017, **198**, 374.

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КОМПАУНДИРОВАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

*Тюменцев А.Ю.<sup>1</sup>, Чузлов В.А.<sup>1</sup>, Калиев Т.А.<sup>1,2</sup>, Ивашкина Е.Н.<sup>1</sup>, Иванчина Э.Д.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», Павлодар, Республика Казахстан*

В настоящее время смешивание компонентов на нефтеперерабатывающих заводах как России, так и Казахстана осуществляется отдельными партиями. Компоненты отправляются в резервуары для вторичных конечных продуктов, где анализируются образцы. Если продукт в резервуаре не соответствует техническим требованиям, рецепт состава бензина или дизельного топлива корректируется. Эта операция не обеспечивает коррекцию состава смеси в процессе смешивания, поскольку качественные характеристики конечного продукта могут быть достигнуты только после подачи всех компонентов в резервуар и их соответствующего смешивания.

Объектом настоящего исследования является технологическая схема производства моторного топлива, которая состоит из каталитических стадий производства (риформинг, изомеризация, каталитический крекинг) и смешивания моторного топлива.

В качестве исходных данных при проведении исследований были использованы результаты хроматографического анализа потоков, вовлекаемых в производство товарных бензинов: риформат, изомеризат и другие. Первым этапом создания рецептуры бензина является расчет октановых чисел и физико-химических свойств компонентов, что было осуществлено с помощью моделирующей системы «Compounding» [1].

Компьютерная моделирующая система позволяет осуществлять расчет детонационной стойкости, давления насыщенных паров и плотности, как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками, кроме того система позволяет фиксировать суммарное содержание бензола, ароматических и олефиновых углеводородов в потоках. Также она позволяет рассчитывать оптимальную рецептуру смешения компонентов для получения товарного бензина требуемой марки, отвечающего всем экологическим стандартам.

Сырьем станции смешения являются: бутан-бутиленовая фракция, полученная на установке абсорбции и газофракционирования; флюид-каталитического крекинга; изомеризат; риформат, метил-трет-бутиловый эфир, поступающий из сырьевого парка; нефтяной каталитического крекинга.

В таблицах 1 и 2 представлены данные о производимых за один месяц компонентах смешения автомобильных бензинов и план производства автомобильных бензинов.

**Таблица 1** – Количество полученных компонентов за месяц

Производство компонентов, т.	
Бутан-бутиленовая фракция	14628,1
Изомеризат	26569,9
Риформат	57833,7
Метил-трет-бутиловый эфир	0,0
Нефтяной каталитического крекинга	55861,4
Итого	154893,1

Использование метил-трет-бутилового эфира как наиболее дорогостоящего компонента при расчете было сведено к минимуму.

**Таблица 2** – План производства автомобильных бензинов

План производства, т.	
Аи-92	106077,0
Аи-95/98	21000,0

Рассмотрен случай, когда производится бензин марок Аи-95 в количестве 21 000 т, Аи-98 в количестве 21 000 т и на остаток компонентов производится Аи-92.

В таблицах 3-4 представлены результаты расчетов оптимальных рецептур, исходя из имеющихся ресурсов смешиваемых компонентов, а также выполнение плана и остаток компонентов после завершения производства.

**Таблица 3** – Оптимальное соотношение смешиваемых компонентов при производстве бензинов различных марок

Компоненты	Аи-92		Аи-95		Аи-98	
	т	%	т	%	т	%
Бутан-бутиленовая фракция	4079,0	4,1	1743,0	8,3	1743,0	8,3
Изомеризат	21191,0	21,3	2352,0	11,2	630,0	3,0
Риформат	34820,9	35,0	7392,0	35,2	7392,0	35,2
Метил-трет-бутиловый эфир	0,0	0,0	1281,0	6,1	3003,0	14,3
Нафта каталитического крекинга	39397,3	39,6	8232,0	39,2	8232,0	39,2
Итого	99488,2	100,0	21000,0	100,0	21000,0	100,0
Выполнение плана, %	93,8		100,0		100,0	

**Таблица 4** – Остатки компонентов после завершения производства

Аи-95 + Аи-98 + на остаток Аи-92	
Компонент	Количество, т
Бутан-бутиленовая фракция	7063,1
Изомеризат	2396,9
Риформат	8228,8
Метил-трет-бутиловый эфир	-4284,0
Нафта каталитического крекинга	0,1
Итого	13404,9

Расчеты показали, что на заводе можно производить 21 000 т Аи-95 и Аи-98, а также на 93,8 % выполнить план по производству бензина Аи-92, что соответствует выпуску 99 488 т. При этом будет затрачено 4 284 т метил-трет-бутилового эфира. Выполнению плана по производству бензина Аи-92 препятствует нехватка нефти каталитического крекинга.

В таблице 5 представлено сравнение свойств товарных бензинов, рассчитанных с помощью моделирующей системы «Compounding» и полученных на производстве.

**Таблица 5.** – Сравнение свойств бензинов

Параметр	Аи-92		Аи-95		Аи-98	
	Расчет	Факт	Расчет	Факт	Расчет	Факт
ОЧИ	92,2	93,4	95,0	95,7	98,0	98,7
ОЧМ	84,6	84,6	86,4	86,5	88,4	88,6
ДНП потока	79,0	63,8	94,5	61,5	90,8	64,5
Плотность потока, кг/м <sup>3</sup>	744,6	740,6	746,9	742,3	753,8	748,5
Олефины, масс. %	9,5	7,9	11,5	7,2	11,5	4,5
Бензол, масс. %	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,6
Ароматика, масс. %	35,0	33,4	35,0	33,3	35,0	34,7
Сера, мг/кг	42,0	42,1	42,0	44,4	42,0	31,9

Из таблицы 5 видно, что был существенно снижен запас по качеству, что экономически выгодно. С использованием разработанной системы оптимального календарного планирования производства высокооктановых бензинов разработан план оптимизации производства бензинов заданных марок с учетом требований к выпускаемым товарным продуктам и физико-химических свойств всех компонентных составляющих бензинового пула.

#### Литература

1. Кравцов А. В. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смышляева // *Известия Томского политехнического университета* 2009, **314**, № 3: Химия. С. 81-85.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ SAPO-11, ZSM-22, ZSM-23 и ZSM-12 В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

*Федорова Е.Д., Сайбулина Э.Р., Булучевская Л.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Гидродеоксигенация растительных масел и животных жиров в настоящее время является наиболее популярным процессом получения экологически чистых дизельных топлив (ДТ), идентичных по моторным характеристикам традиционным нефтяным.

Реализованные в промышленности технологии производства ДТ из масложирового сырья представляют собой двухстадийный процесс, где на первой стадии используют катализаторы гидроочистки для получения смеси углеводородов с высоким содержанием n-алканов, которые на второй стадии подвергаются изодепарафинизации на цеолитсодержащих системах для улучшения низкотемпературных характеристик конечного продукта. Использование двухстадийной схемы переработки существенно удорожает процесс, в этой связи разработка технологии гидродеоксигенации масложирового сырья в одну стадию на одном бифункциональном катализаторе для получения низкозастывающих ДТ приобретает высокую практическую значимость.

Целью данной работы является изучение влияния типа цеолита на свойства платиносодержащих катализаторов одностадийной гидродеоксигенации подсолнечного масла. В качестве носителей использовали системы на основе одномерных цеолитов SAPO-11, ZSM-22, ZSM-23 и ZSM-12 в смеси со связующим  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Носители готовили смешением псевдобемита с цеолитами, содержание которых в готовых носителях составляло 30 мас.%. Катализаторы с содержанием платины 1 мас. % получали пропиткой по влагоемкости из раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Испытания проводили на проточной установке со стационарным слоем катализатора в течение 8 ч при 4 МПа, 320-350 °C<sup>1</sup>, массовой скорости подачи сырья (МСПС) 1 ч<sup>-1</sup>, отношении H<sub>2</sub>:сырье 2500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Загрузка катализатора составляла 5.5 г.

Основными продуктами превращения подсолнечного масла являются жидкие углеводороды C<sub>5+</sub>, газообразные вещества и вода (рис. 1а). Жидкий углеводородный продукт состоит из бензиновой (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) и дизельной (C<sub>11</sub>-C<sub>20</sub>) фракций, а также незначительного количества фракции C<sub>21+</sub>.

При изменении типа цеолита в составе катализатора в ряду: SAPO-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-12 – происходит 1) снижение выхода жидких углеводородов и целевой дизельной фракции; 2) увеличение выхода побочных продуктов – газов (до 21 %) и бензиновой фракции (до 43 %), за счет интенсификации процесса гидрокрекинга.

На катализаторе Pt/SAPO-11 наблюдаются максимальные выходы ДТ (78 %) и жидкого углеводородного продукта (82 %), значение которого близко к теоретическому. Так, теоретический выход жидких углеводородов C<sub>5+</sub> с учетом состава исходного масла составляет 81 % при удалении всего кислорода в виде CO и CO<sub>2</sub> и 86 % при удалении всего кислорода в виде воды.

Согласно отношению C<sub>15</sub>+C<sub>17</sub>/ΣC<sub>15-18</sub> (R>0.5) на рисунке 1б, образование углеводородов C<sub>5+</sub> и ДТ на Pt/SAPO-11 происходит в основном за счет реакций

<sup>1</sup> Катализатор на основе SAPO-11 испытывали при 350 °C, а другие цеолитсодержащие образцы при 320 °C.

декарбоксилирования/декарбонилирования ( $deCO_x$ ), тогда как на Pt/ZSM-22 вклад прямой гидродеоксигенации и  $deCO_x$  равнозначный ( $R=0.5$ ).

Изомеризующая способность образцов падает при изменении типа цеолита в составе катализаторов в ряду SAPO-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-22 (рис. 2а). Наиболее селективным катализатором, обеспечивающим высокий выход изомеров в дизельной фракции на уровне 59% при отношении изо-/н-алканы равно 3.5 и минимальном выходе побочных газов и бензиновой фракций, является Pt/SAPO-11. Жидкий углеводородный продукт на образце Pt/ZSM-22 состоит преимущественно из н-алканов  $C_{15}-C_{18}$ . Большая часть изомеров на катализаторе Pt/ZSM-12 входит в состав бензиновой фракции ( $i-C_5-C_{10}$ ) и получается за счет процесса гидрокрекинга.

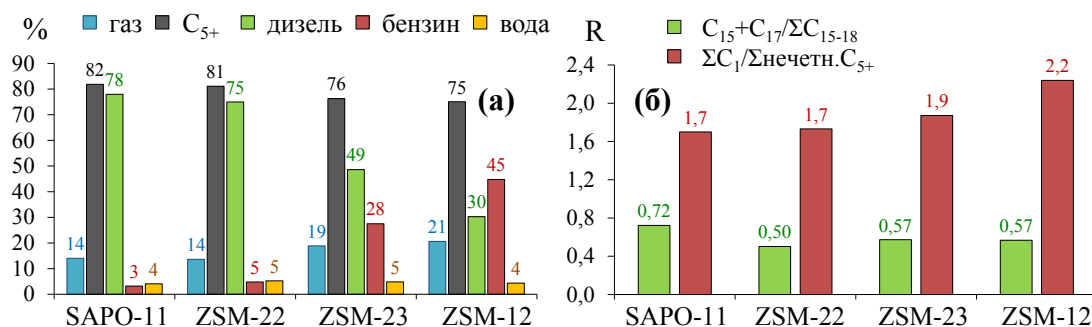


Рис. 1. Выход продуктов гидродеоксигенации (а) и мольные отношения продуктов (б)

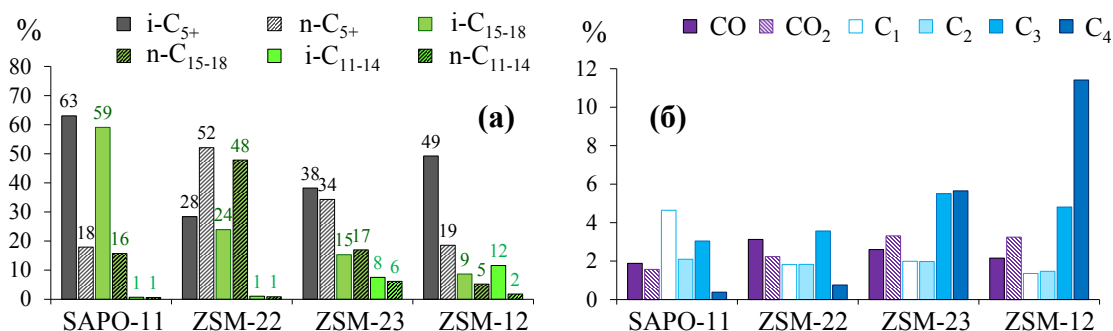


Рис. 2. Выходы изо- и н-алканов (а), а также выход газов (б)

Типичными газообразными продуктами процесса гидродеоксигенации масел являются  $CO$ ,  $CO_2$  и углеводороды  $C_1-C_4$  (рис. 2б). Высокое содержание  $C_3$  и  $C_4$  в составе газов на образцах Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-12 обусловлено протеканием побочного процесса гидрокрекинга. В условиях эксперимента возможно протекание побочных реакций восстановления  $CO_2$  до  $CO$ , гидрирования  $CO$  и  $CO_2$  до  $CH_4$ , а также окисления  $CO$  водой и оценить их вклад в общий процесс только по составу газов невозможно. Косвенно о протекании вышеописанных реакций можно судить по показателю  $\Sigma C_1/\Sigma \text{нечетн. } C_{5+}$  (рис. 1б), который равен 1 в случае, когда газы  $C_1$  образуются только за счет протекания целевых реакций  $deCO_x$ . Увеличение  $\Sigma C_1/\Sigma \text{нечетн. } C_{5+}$  в пределах 1.70 – 2.24 в ряду Pt/SAPO-11, Pt/ZSM-22, Pt/ZSM-23, Pt/ZSM-12 указывает на то, что для всех цеолитсодержащих катализаторов образование газов  $C_1$  в процессе превращения масла происходит за счет вышеописанных побочных реакций, а также процессов гидрогенолиза и гидрокрекинга углеводородов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3). Физико-химические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов" Института катализа СО РАН.

## КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИТАНОМ: КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

*Федорова В.Е.<sup>1</sup>, Симонов М.Н.<sup>1,2</sup>, Беспалко Ю.Н.<sup>1,2</sup>,  
Валеев К.Р.<sup>1</sup>, Смаль Е.А.<sup>1</sup>, Садыков В.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

В настоящее время ограниченность природных ресурсов (нефть, природный газ, уголь) и нарушение экологической обстановки являются ключевыми проблемами. Процесс углекислотной конверсии метана направлен на получение ценного химического продукта - синтез-газа - путем превращения парниковых газов: метана и углекислого газа.

Преимуществами использования никелевых катализаторов являются низкая стоимость и высокая активность. Тем не менее, основными недостатками таких систем являются спекание никеля и быстрая дезактивация вследствие зауглероживания. Применение в качестве носителей сложных оксидов с высокой подвижностью кислорода позволяет увеличить стабильность и активность катализаторов из-за газификации предшественников углеродистых отложений. Реакционную способность и подвижность кислорода возможно увеличить путем введения дополнительных катионов. В случае отличия радиуса вводимого катиона от такового для церия происходит образование дефектов в структуре оксида, и как следствие, изменение кислородной подвижности.

В работе был проведен синтез катализаторов на основе никель-содержащих оксидов церия-циркония, в том числе допированных титаном и их детальное исследование в реакции углекислотной конверсии метана.

Образцы сложных оксидов были синтезированы двумя способами: с использованием полимерных предшественников (Пекини) и методом соосаждения в сверхкритических спиртах в проточной установке. Кроме того, методом сверхкритического синтеза были получены «one-pot» системы – Ni вводился в состав катализатора в процессе синтеза оксида.

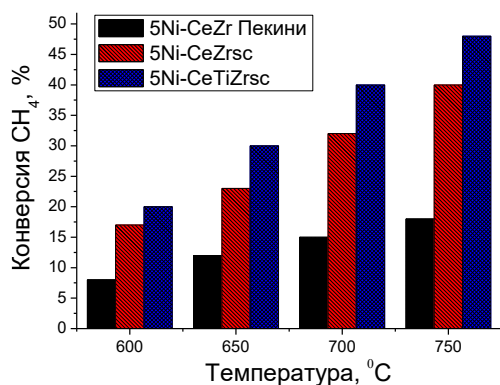
Методом РФА было показано, что сложные оксиды, независимо от метода приговления представляют собой одну фазу – псевдокубический твердый раствор  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Стоит отметить, что катионы  $\text{Ti}^{4+}$  встроились в структуру флюорита, отдельной фазы диоксида титана не обнаружено. Согласно данным ПЭМ, средний размер кристаллитов составляет 15 нм. Элементное картирование показало, что катионы распределены равномерно по объёму образцов.

Полученные катализаторы были исследованы в процессе углекислотной конверсии метана в диапазоне температур 600-750 °С при времени контакта 7,5 и 10 мс и исходной концентрации 15%  $\text{CH}_4$  и 15%  $\text{CO}_2$ . Перед проведением реакции для всех катализаторов проводилась тренировка в 10 об.%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  при 600 °С в течение 30 минут и восстановление в 5 об.%  $\text{H}_2$  при 600 °С в течение 60 минут.

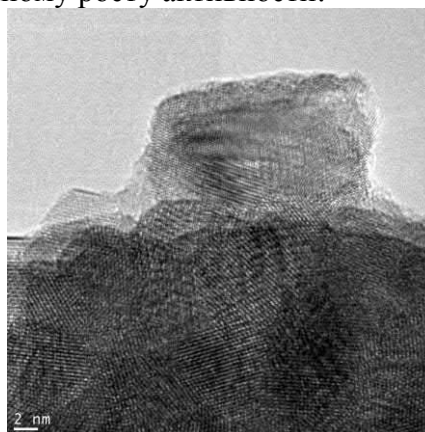
Были получены зависимости конверсий метана и углекислого газа, выходов водорода и  $\text{CO}$ , а также состава синтез-газа от температуры и от времени протекания реакции. Активность катализаторов с нанесённым никелем увеличивается в ряду  $5\text{NiCeZrsc} > 5\text{NiCeZr Пекини} > 5\text{NiCeTiZr Пекини} > 5\text{NiCeTiZrsc}$ . Кроме того, была изучена зависимость содержания Ni в титансодержащих образцах, которая показала

существенное увеличение активности - достигнута конверсия метана до 45% при температуре 700 °С при количестве Ni, равным 10 вес.%.

Второй частью работы стало изучение «one-pot» систем. Было проведено сравнение каталитических свойств систем на основе немодифицированного сложного оксида, полученных синтезом в сверхкритических средах и методом Пекини. Катализатор, приготовленный в сверхкритической среде, характеризуется существенно большей величиной активности, что показано на рис.1. Кроме того, модификация «one-pot» системы титаном приводит к еще более существенному росту активности.



**Рис. 1.** Зависимость конверсии метана от температуры для «one-pot» образцов составов 5 вес.%Ni/Ce<sub>0.75</sub>Ti<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (5Ni-CeTiZrsc), 5 вес.%Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> (5Ni-CeZrsc) и 5 вес.%Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> (5Ni-CeZr Пекини).



**Рис. 2.** Снимок ПЭМ «one-pot» образца 5 вес.%Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> (5Ni-CeZrsc).

Катализаторы после проведения реакции были изучены методом ПЭМ. Для нанесенных катализаторов было показано образование углеродных нанотрубок, вследствие чего происходит инкапсуляция Ni. Также было показано, что размер кристаллитов после реакции практически не изменяется, что свидетельствует о высокой термостабильности. На рис. 2 приведена типичная микрофотография «one-pot» образца. Для «one-pot» систем, напротив, образование углерода не происходит, что объясняет высокую стабильность данных катализаторов в условиях реакции углекислотной конверсии метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект №18-73-10167.

#### Литература

1. Y. Hu, E. Ruckenstein *Advances in Catalysis* 2004, **48**, 297.
2. C. Slostowski, S. Marre, O. Babet, T. Toupance, C. Aymonier *Langmuir* 2012, **28**, 16658.
3. M. Makri, M. Vasiliades, K. Petallidou, A. Efstathiou *Catalysis Today* 2015, **259**, 115.

## ВЛИЯНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ ГУДРОНА

*Чичкань А.С.<sup>1,2</sup>, Чесноков В.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт Катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, Россия

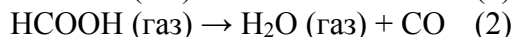
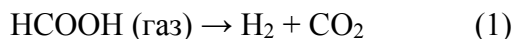
Одной из наиболее актуальных задач современной нефтепереработки является совершенствование существующих и разработка новых технологий, направленных на увеличение глубины переработки тяжёлых нефтей и нефтяных остатков.

Процесс коксования – один из наиболее экономически целесообразных путей переработки тяжелых нефтяных остатков, позволяющий, при минимуме затрат дополнительно получать ценные нефтепродукты, тем самым увеличивая глубину переработки нефти [1]. Замедленное коксование наиболее распространенный способ коксования. При образовании нефтяного кокса в реакционных аппаратах жидкая фаза постепенно переходит в твердую [2]. Варьируя условия процесса можно регулировать состав образующихся продуктов.

В настоящей работе исследовано влияние муравьиной кислоты на протекание процесса коксования гудрона.

Коксование гудрона КТ 1/1 с добавлением муравьиной кислоты проводили в автоклаве при температурах 250-550 °С и давлении 1МПа. Элементный состав (в мас. %) исходного гудрона: С – 86,8; Н – 11,7; N – 0,86; S – 1,50.

Газофазное разложение муравьиной кислоты может идти по двум возможным маршрутам:



Установлено, что разложение муравьиной кислоты в присутствии никельсодержащего катализатора 8%Ni-2,5%Mo/«Сибунит» происходит в температурном интервале 100-200 °С с селективностью 80% по первому маршруту, т.е. происходит образование большого количества водорода, который может расходоваться на гидрокрекинг гудрона.

Коксование гудрона в присутствии муравьиной кислоты, катализатора 8%Ni-2,5%Mo/«Сибунит» и цеолита Н-Beta-78 при температурах 250-350 °С приводит к значительному (до 40-50 масс. %) увеличению выхода жидких продуктов (табл.).

**Таблица** Состав жидких продуктов, образующихся после коксования гудрона КТ 1/1 при добавлении муравьиной кислоты, катализатора 8%Ni-2,5%Mo/Сибунит и цеолита Н-Beta-78 при температуре 350 °С.

Фракция	Температура, °С	Концентрация, масс. %
Бензин	0-180	16,4
Дизель	180-360	63,5
Вакуумный газойль	360-550	13,3
Вакуумный остаток	550-720	1,2
Неэлюируемый остаток	> 720	5,6

При более высоких (450-550 °С) температурах добавка муравьиной кислоты к гудрону приводит к дальнейшему увеличению (до 60 масс. %) выхода кокса. Вероятно,

увеличение выхода кокса происходит за счет вклада углерода, образующегося при диспропорционировании оксида углерода на никелевом катализаторе по реакции Белла-Будуара  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ .

Таким образом, варьируя условия реакции коксования гудрона, а также, используя добавку муравьиной кислоты к этому процессу, можно регулировать состав образующихся продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-30032.

#### Литература

1. Дж. Х. Гэри, Г. Е. Хэндверк, М. Дж. Кайзер Технологии и экономика нефтепереработки. С.-Пб.: ЦОП “Профессия”, 2013. С. 118.
2. М. В. Кретинин Механотехнологические аспекты производства нефтяного кокса. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2009. 328 с.

## ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ СОРБИТА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

*Чумаченко Ю.А., Зиманко А.С., Будучевский Е.А., Шкуренок В.А., Смоликов М.Д.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Гидродеоксигенация углеводов, выделенных из лигноцеллюлозной биомассы, на бифункциональных катализаторах относится к перспективным способам получения высококачественных биотоплив второго поколения. Сорбит, образующийся в результате последовательных реакций деполимеризации целлюлозы и гидрирования глюкозы, служит модельным субстратом в данном процессе. Наибольшее значение углеродного выхода смеси n-алканов C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> достигается в гидропереработке сорбита на катализаторах RuMo/AC (88.8 мол. %) [1] и Ir–ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>+HZSM-5 (98.9 мол. %) [2]. Однако низкое октановое число этой смеси ограничивает её использование в качестве компонента товарного бензина. Гидропревращение сорбита в углеводороды топливного назначения с углеродным выходом до 37 мол. % осуществляется на системах Ni/HZSM-5, модифицированных добавками MCM-41. При этом дисперсность частиц нанесенного металла в таких системах существенно снижается при длительном воздействии гидротермальной среды. В этой связи остается актуальным дальнейший поиск эффективных и стабильных катализаторов прямой гидродеоксигенации сорбита в бензиновые углеводороды.

Известно, что нанесенные катализаторы на основе вольфраматсодержащих оксидов алюминия (WA) и циркония (WZ), вследствие мезопористой структуры и развитых кислотных свойств, проявляют высокую активность в селективном гидрогенолизе глицерина и этиленгликоля, а также гидроизомеризации n-алканов C<sub>6</sub>–C<sub>7</sub> [3, 4]. Тем не менее, на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные о применении таких катализаторов в гидродеоксигенации многоатомных спиртов до углеводородов.

Цель настоящей работы – изучение влияния природы вольфраматсодержащих носителей палладиевых катализаторов на выход и состав углеводородных продуктов гидродеоксигенации сорбита.

Носители WA и WZ (количество WO<sub>3</sub> 25 мас. %) были приготовлены смешением метавольфрамата аммония с псевдобемитом и гидроксидом циркония соответственно, сушкой при 120°C, прокаливанием при 750°C и 800°C соответственно. В таблице 1 приведены результаты исследования носителей низкотемпературной адсорбцией азота, рентгеновской дифракцией и температурно-программируемой десорбцией аммиака.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства носителей WA и WZ

Носитель	Текстуальные характеристики			Фазовый состав (относительное содержание кристаллических фаз, %)				Количество десорбированного аммиака	
	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>адс</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>ср</sub> , нм	t-ZrO <sub>2</sub>	m-ZrO <sub>2</sub>	m-WO <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	мкмоль/г	мкмоль/м <sup>2</sup>
WA	148	0,33	8,9	–	–	–	100	410	2,8
WZ	65	0,26	16,2	90	–	10	–	208	3,2

Катализаторы с содержанием палладия 0,5 мас. % были получены пропиткой по влагоемкости носителей WA и WZ раствором  $H_2PdCl_4$ , сушкой и прокаливанием при 450–500°C. До испытания катализаторы были восстановлены водородом при температуре процесса в течение часа. Гидродеоксигенация сорбита (20 мас. % водный раствор) была проведена в реакторе с неподвижным слоем при следующих условиях: температура 300°C, давление 4,0 МПа, массовая скорость подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup>, отношение водород: сырье 2600 н.м.<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, время работы катализатора 6 ч. Выход углеводородных продуктов процесса (в мол. процентах) рассчитывали как отношение числа молей углерода в продукте к числу молей углерода поданного в реактор сорбита.

Установлено, что на катализаторах Pd/WA и Pd/WZ протекает полное превращение субстрата с образованием в газовой фазе CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> легких алканов. В составе углеводородных продуктов C<sub>5+</sub>, сформированных на катализаторах Pd/WA и Pd/WZ, присутствуют n-алканы C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> (выход C<sub>5</sub>+C<sub>6</sub> 44,2 и 28,3 мол. % соответственно), изоалканы C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> (общий выход 2-метилбутана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2-метилгексана, 3-метилгексана, 3-этилпентана 4,6 мол. %), C<sub>6</sub>–C<sub>7</sub> циклоалканы (общий выход метилциклопентана, циклогексана, диметилциклопентанов 1,9 и 3,4 мол. % соответственно). Вместе с тем, в продуктах C<sub>5+</sub>, полученных на катализаторе Pd/WZ содержатся C<sub>8</sub>–C<sub>9</sub> изоалканы и циклоалканы в количестве 5,9 мол. %. В водной фазе, образующейся в присутствии катализатора Pd/WA, обнаружены продукты неполной гидродеоксигенации субстрата – тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, гексанол-1 и тетрагидропиран. Водная фаза, полученная при гидропревращении сорбита на катализаторе Pd/WZ, свободна от органических соединений. Из представленных результатов можно заключить, что наибольшая плотность кислотных центров на поверхности носителя WZ обеспечивает как полное удаление кислорода из субстрата, так и наибольший выход компонентов высокооктанового бензина (изоалканов и циклоалканов).

При проведении процесса гидродеоксигенации сорбита на катализаторе Pd/WA при температуре 380°C, давлении 4,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup>, отношении водород: сырье 2600 н.м.<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, в течение 6 ч достигается выход C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> углеводородов 58,5 мол. % (общее количество изоалканов и циклоалканов 44,2 мол. %).

Таким образом, катализаторы Pd/WA и Pd/WZ представляют интерес для дальнейших исследований, направленных на оптимизацию параметров процесса.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490025-0).

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН.

Авторы выражают благодарность вед. инженеру ЛСМТ Яблоковой С.С. за постановку методики испытания образцов катализаторов, м.н.с. ЛАФХМИ Гуляевой Т.И. и м.н.с. ЛАФХМИ Муромцеву И.В. за проведение физико-химических исследований образцов катализаторов.

#### Литература

1. S. Qiu, T. Wang, Y. Fang, *Fuel Process. Technol.* 2019, **183**, 19.
2. K. Chen, M. Tamura, Z. Yuan, et. al., *ChemSusChem* 2013, **6**, 613.
3. Y. A. Chumachenko, E. A. Buluchevskiy, E. D. Fedorova, et. al., *Biomass Conv. Bioref. (In Press)*.
4. M. D. Smolikov, V. A. Shkurenok, D. I. Kir'yanov, et. al., *Catal. Today* 2019, **329**, 63.

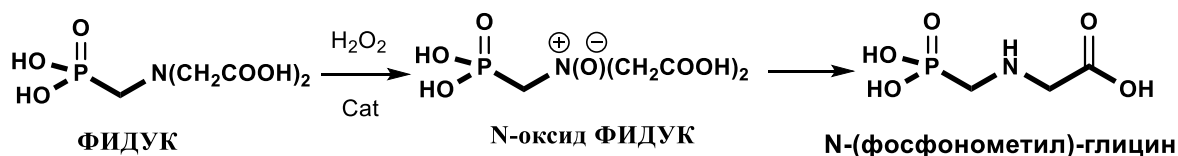


# ОКИСЛЕНИЕ N-(ФОСФОНОМЕТИЛ)-ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

*Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Одним из практически важных классов органических соединений являются замещенные амины. Благодаря выраженной биоактивности соединения этого класса широко используются при производстве инсектицидов, фунгицидов и гербицидов в мало-, средне- и крупнотоннажном масштабах. Среди различных подходов к получению замещенных аминов особое место занимают методы, основанные на окислительной трансформации, в которых исходным веществом является, как правило, третичный амин, а промежуточным – соответствующий N-оксид. Особенность химических свойств N-оксидов заключается в их лабильности и способности претерпевать целый ряд превращений с образованием практически важных продуктов. Характерные реакции N-оксидов – это перегруппировки Полоновского [1, 2], Бокельхайда [3], Майзенхаймера [4], Коупа [5], а также C-функционализация ароматических N-оксидов [5]. Некоторые из этих методов нашли практическое применение в крупнотоннажных процессах, например, при получении востребованного гербицида – глифосата (*N*-(фосфнометил)-глицина). В таком процессе ключевыми стадиями являются каталитическое окисление *N*-(фосфнометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) до соответствующего *N*-оксида (*N*-оксид ФИДУК) и его последующая перегруппировка в *N*-(фосфнометил)-глицин.



*Схема 1.* Образование *N*-(фосфнометил)-глицина при каталитическом окислении ФИДУК.

В представленной работе изучены закономерности реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода в присутствии пероксокомплексов вольфрама (Cat) в сочетании с различными катионами, выступающими в роли бифункциональных катализаторов. Установлены формальные кинетические закономерности каталитического окисления ФИДУК пероксидом водорода с образованием *N*-(фосфнометил)-глицина. Предложено кинетическое уравнение реакции.

Определены оптимальные условия окисления ФИДУК 30%-ным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, обеспечивающие 90%-ную селективность по глифосату при полной конверсии исходного субстрата. Значения TON и TOF в выбранных оптимальных условиях реакции составили 1400 и 460 ч<sup>-1</sup>, соответственно [7].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710081-1) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00202 А.

#### Литература

1. S. K. Bur, *Compr. Org. Synth.*, 2014, **6**, 755.
2. D. D. Do Pham, G. F. Kelso, Y. Yang, M. T. W. Hearn, *Green Chem.* 2014, **16**, 1399.
3. A. Massaro, A. Mordini, A. Mingardi, J. Klein, D. Andreotti, *J. Org. Chem.* 2011, **9**, 271.
4. A. Theodorou, D. Limnios, C. G. Kokotos. *Chem. Eur. J.* 2015, **21**, 5238
5. G. L. Ellis, I. A. O'Neil, V. Elena Ramos, E. Cleator, S. Barret Kalindjian, A.P. Chorlton, D. J. Tapolczay, *Tetrahedron Lett.* 2007, **48**, 1683.
6. O. V. Larionov, D. Stephens, A. Mfuh, G. Chavez, *Org. Lett.*, 2014, **16** 864.
7. Патент РФ № 2618623 //З. П. Пай, Д. Ю. Ющенко, Т. Б. Хлебникова, В. Н. Пармон, 2016, Бюл. № **13**, 14.

## ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА

*Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П.*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,  
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Россия*

В настоящее время ввиду ограниченности запасов нефти во всем мире активно ведутся исследования по получению аналогов нефтепродуктов из углеродсодержащих материалов (биомасса, уголь, природный и попутные нефтяные газы и др.).

В настоящем докладе будут представлены результаты экспериментальных исследований переработки биомассы (древесные опилки, лузга подсолнечника, природный газ, попутный нефтяной газ) в синтетические моторные топлива. Результаты получены на лабораторных установках газификации углеродсодержащих материалов и каталитических установках получения синтетических углеводородов (рис.1).



а



б

**Рис. 1.** Лабораторные установки: а – установка газификации углеродсодержащих материалов; б – установка получения синтетических углеводородов

Полученные синтетические углеводороды были разделены на бензиновую и дизельную фракции и проанализированы на соответствие требованиям, предъявляемым к моторным топливам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00089).



## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

### **Секция II.**

# **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА РАЗНЫХ МАРОК НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

*Пьянова Л.Г.<sup>1</sup>, Кохановская О.А.<sup>1</sup>, Авилов А.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, Россия*

Для создания резин специального назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а именно, высокими газобарьерными и прочностными свойствами, требуется окисленный технический углерод (ТУ) с высокой площадью поверхности и пористостью [1-2].

Одним из перспективных способов получения такого материала является газификация печного ТУ в среде углекислого газа с последующим окислением озон-содержащими смесями.

Газификация технического углерода предполагает выборочное удаление в виде газообразных продуктов окисления углеродных слоёв, изменение удельной площади поверхности и объема пор [3]. В процессе окисления ТУ происходит увеличение содержания функциональных групп углеродной поверхности, участвующих во взаимодействии с макромолекулами каучуков, приводящее к улучшению эксплуатационных характеристик резин [2].

Объектами исследования являются образцы печного технического углерода марок N339, П701 и П399-Э, отличающихся площадью поверхности и структурностью, но имеющих близкие рН в.с. Образцы ТУ П701, N339 выпускаются предприятием ООО «Омсктехуглерод», П399-Э экспериментальным производством ЦНХТ ИК СО РАН. Газификацию образцов в потоке углекислого газа проводили по методике [3]. Изучали влияние температуры, массы образца в реакторе, времени обработки ТУ на изменение его текстурных характеристик. Текстурные характеристики образцов (общую и внешнюю площади поверхности, объем пор и микропор) оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота.

Установлено, что изменение массы ТУ в реакторе и температуры процесса при газификации образцов ТУ разных марок до одинакового обгара, не влияют на текстурные характеристики ТУ. Увеличение температуры газификации при одинаковом времени обгара приводит к росту общей и внешней поверхности ТУ.

Площадь поверхности и суммарный объем пор ТУ всех марок на начальном этапе их газификации в углекислом газе увеличиваются со временем обработки, что связано с "выгоранием" аморфного углерода в межкристаллитном пространстве [4]. При газификации ТУ свыше обгара 88% у образца марки П399-Э начинается резкое уменьшение площадей поверхности и объема пор, что связано с разрушением углеродных глобул. Объем микропор для образцов П701и N339 увеличивается, а для образца П399-Э падает до обгара частиц 88%, видимо, за счет "превращения" микропор в мезопоры.

Проведено окисление газифицированного ТУ озон-воздушной смесью с концентрацией озона в смеси 8 г/м<sup>3</sup> при температуре 20±2 °С до выхода рН в.с. ТУ на постоянное значение по методике [4]. Содержание функциональных групп определяли методом Boehm. Установлено, что процесс окисления газифицированного ТУ приводит к увеличению кислородсодержащих групп, что, вероятно, связано с образованием дополнительных дефектов структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

#### Литература

1. J. A. Belmont, J. M. Funt, *Kautsch. und Gummi. Kunstst* 1991, **12** (44), 1135.
2. Ю. В. Корнев, Модификация поверхности технического углерода и ее влияние на технологические и физико-химические свойства резин: дисс. к.т.н. 2007, 153 с.
3. Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская, В. А. Лихолобов, *Перспективные материалы* 2014, **8**, 68.
4. О. А. Kokhanovskaya, V. A. Likholobov, *AIP Conf. Proc.* 2019, **2143**, 020032-1.

## СИНТЕЗ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО МОЛИБДЕНИТА

*Акимов А.С.<sup>1</sup>, Алексенко В.О.<sup>2</sup>, Панин С.В.<sup>2</sup>, Восмериков А.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
пр. Академический, 2/4, Томск, Россия*

На протяжении многих лет полиоксомолибдатные соединения (комплексы) привлекают пристальное внимание исследователей со всего мира. Интерес к этим соединениям обусловлен их возможностью выступать в качестве перспективных прекурсоров для синтеза широкого спектра различных материалов: сенсорные материалы, пленочные композиции, перспективные материалы для фотонной техники, потенциальные материалы создания для микробактерий, аналитические реагенты, лакокрасочные изделия, катализаторы [1-2]. К полиоксомолибдатным комплексам относится класс нестехиометрических соединений молибдена – молибденовые сини.

Сини, помимо свойств присущим для полиоксометаллатных соединений (полиоксованадаты, полиоксомолибдаты, полиоксовольфраматы), обладают рядом уникальных свойств: структурная аналогия фрагментов с каталитически активными оксидами металлов, чрезвычайно малый размер частиц, монодисперность. Несмотря на тот факт, что информация о способе синтеза молибденовых синей датируется с конца XVIII века (сообщение Карла Шееле) до сих пор не предложены эффективные и надежные подходы для их получения [3].

В данной работе для синтеза синей использованы следующие новые подходы: в качестве молибденсодержащего соединения применить молибденит (природное соединение, не требующее дополнительных стадий для его получения) и метод механоактивации, который имеет следующие традиционные преимущества: экологические (резкое снижение, а в некоторых случаях полный отказ от использования большого количества растворителей и промывных вод), экономические (упрощение технологических процессов, путем снижения количества стадий для получения целевого продукта).

Целью настоящей работы является синтез и исследование молибденовой сини генерируемой с поверхности механоактивированного молибденита.

В качестве исходного соединения был взят молибденит марки «Molysulfide». Процесс механоактивации проводили с использованием планетарной шаровой мельницы «МП-4/0,5» при следующих условиях: продолжительность – 1-8ч, размольные тела – стальные шары с диаметром 8 мм, среда – инертная (Ar).

Физико-химические свойства исследуемых образцов изучены с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии.

В литературных источниках встречаются фрагментарные сведения об использовании молибденовых синей в качестве перспективных прекурсоров и катализаторов в ряде процессов и реакций, но при этом данных об использовании синей в процессах переработки углеводородного сырья практически отсутствуют [4]. Отличительные свойства присущие синям (монодисперность и малый размер частиц) создают условия для применения их во вторичных процессах переработки.

В результате исследований разработана методика синтеза молибденовых синей с использованием метода механоактивации и молибденита в качестве источника

молибдена. Отличительными особенностями синтеза являются следующие моменты: отсутствие необходимости добавления регуляторов среды – минеральных кислот; синтез синей осуществляется практически в одну стадию; методика синтеза также позволяет получить сини не только в виде спиртовых растворов, но и в виде порошка; на выходе получают устойчивые сини.

Также по результатам исследований проведено предварительное тестирование каталитических свойств, синтезированных молибденовых синей в термо- и гидрокаталитических процессах переработки углеводородного сырья.

Таким образом использование метода механоактивации и молибденита, является перспективным подходом для синтеза синей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### Литература

1. S. Tsang, F. Phu, M. Baum, G. A. Poskrebyshev, *Talanta* 2007, **71**, 1560.
2. O. Koyun, S. Gorduk, M. B. Arvas, Y. Sahin, *Synthetic Metals* 2017, **233**, 111.
3. С. С. Талисманов, И. Л. Еременко, *Успехи химии* 2003, **7**, 627.
4. М. А. Мячина, Н. Н. Гаврилова, *Успехи в химии и химической технологии* 2014, **2**, 123.



## ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ МАГНИТОКИПАЩЕГО СЛОЯ

*Аникеева И.В., Арбузов А.Б., Кряжев Ю.Г.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

В предшествующих исследованиях было показано [1, 2], что щелочное дегидрохлорирование (химическое или механохимическое) карбоцепных хлорполимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный ПВХ, приводит к образованию полимеров с системой сопряжения – поливиниленов. Благодаря повышенной реакционной способности последних уже при температурах до 400 °С происходит их трансформация в  $sp^2$ -углеродные структуры. Такой подход перспективен для создания бездиоксиновых технологий переработки производимого в крупных промышленных масштабах ПВХ и его отходов в востребованные углеродные материалы (УМ), т.к. удаление ковалентно связанного хлора из полимера происходит при относительно низких температурах без образования существенных количеств высокотоксичных хлорсодержащих органических соединений.

Данная работа посвящена исследованию возможности использования технологии магнитокипящего слоя [3] для интенсификации процесса дегидрохлорирования ПВХ с целью создания технологически приемлемых, экологически чистых способов переработки этого полимера в УМ. В указанной технологии используется интенсивное хаотическое движение твердых сферических магнитных мелющих тел под воздействием переменного магнитного поля. При этом на вещество одновременно воздействует как переменное и постоянное магнитное поле, так и механическое движение многочисленных мелющих тел. В результате происходит специфическая активация вещества, что приводит к значительному возрастанию скорости физико-химических реакций и технологических процессов по сравнению с традиционными технологиями при экономии электроэнергии.

Была использована установка ЭМА-1Р при напряженности магнитного поля в зоне измельчения - 60 кА/м. Тип рабочей камеры - эластичная сферическая, объем рабочей камеры - 68 см<sup>3</sup>. Использовались сферические мелющие тела из гексаграфита стронция диаметром 5-6 мм. Время обработки - 5 мин.

Были подобраны условия совместной обработки ПВХ с КОН и Ca(OH)<sub>2</sub> (1:1 и 2:1 масс. соответственно), приводящей к образованию темноокрашенного продукта. Продукт реакции промывали водой для удаления избытка гидроксидов К и Са, а также их хлоридов, образующихся в процессе дегидрохлорирования ПВХ, затем высушивали при 105 °С.

Данные спектроскопии КРС полученных продуктов подтверждают, что в выбранных условиях происходит дегидрохлорирование ПВХ с образованием поливиниленовых структур, о чем свидетельствуют полосы рассеяния при 1102 и 1486 см<sup>-1</sup>, характерные для сопряженных С=C связей. При термообработке до 400 °С полученные поливинилены трансформируются в  $sp^2$ -углеродные материалы, характеризующиеся типичными полосами рассеяния при 1333 (D-полоса) и 1589 см<sup>-1</sup> (G-полоса).

Интересно отметить, что при использовании гидроксида кальция в качестве дегидрохлорирующего агента для поливинилена, полученного в результате обработки смеси ПВХ и Ca(OH)<sub>2</sub> в магнитокипящем слое, в спектрах КРС наряду с указанными

выше полосами рассеяния, характерными для поливиниленовых структур, проявляются типичные для  $sp^2$ -углеродных материалов мало интенсивные D и G полосы рассеяния при 1328 и 1606  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. После термообработки (карбонизации) при 400 °С указанного материала в спектрах КРС отсутствуют полосы, характерные для поливиниленов, но отмечается 2D-полоса рассеяния при 2658  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для кристаллических углеродных материалов типа графита. Поскольку отношение интенсивностей D-полосы к G-полосе несколько выше 1, то исследуемый углеродный материал можно отнести к разупорядоченным кристаллическим веществам типа турбостратного графита. Образование таких структур, по-видимому, обусловлено спецификой превращений вещества в условиях магнитокипящего слоя.

Выражаем благодарность сотруднику ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова (г. Москва) Калиниченко В.Н. за проведение экспериментов на установке магнитокипящего слоя.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

#### Литература

1. В. С. Солодовниченко, Ю. Г. Кряжев и др. *Известия АН. Серия химическая* 2016, **11**, 2712.
2. И. В. Анисеева, Ю. Г. Кряжев и др. *Журнал прикладной химии* 2018, Т.91, **11**, 1620.
3. Патент РФ № 23129670 С1.31.05.2006.

# ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МАССИВНЫХ СПЛАВОВ Ni-M В СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

*Афонникова С.Д.<sup>1,2</sup>, Бауман Ю.И.<sup>1</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>,  
Серкова А.Н.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия  
<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

Наноструктурированные формы углерода (нанотрубки и нановолокна) принадлежат к числу перспективных материалов, продолжающих привлекать пристальное внимание исследователей и технологов многих стран мира [1]. Одним из видов углеродных наноматериалов (УНМ) являются углеродные нановолокна (УНВ), широко используемые в качестве модифицирующей добавки для улучшения физико-механических характеристик различных композиционных материалов. Известно, что добавление УНВ в небольших количествах (сотые доли %) в состав композитов различной природы позволяет значительно повысить прочностные характеристики цементного камня, трещиностойкость асфальтобетона, а также улучшить антифрикционные характеристики смазок. Таким образом, разработка новых каталитических технологий переработки углеводородов с получением УНМ является одним из актуальных направлений современного катализа и материаловедения.

Каталитический метод получения УНВ, в основе которого лежит контролируемая углеродная эрозия (УЭ) массивных сплавов Ni-M, является одним из наиболее перспективных направлений в данной области. Данный способ требует дальнейшего развития в связи с поиском оптимальных каталитических составов, позволяющих контролировать структурный тип, текстурные характеристики, а также макроскопические свойства получаемого углеродного материала. Под воздействием реакционной среды, содержащей углеводороды, происходит быстрая дезинтеграция сплавов Ni-M, что приводит к спонтанному формированию активных частиц, катализирующих в дальнейшем рост углеродных нановолокон [2]. Способ синтеза самоорганизующихся катализаторов был ранее успешно отработан для процесса утилизации хлорзамещенных углеводородов и отходов на их основе с получением УНВ сегментированной структуры [3].

Как показали наши исследования, разложение этилена на массивных сплавах Ni-M приводит к образованию углеродных волокон с широким распределением по размеру (от 0.1 до 10 мкм). В докладе будет обсуждено влияние природы и концентрации промотирующей добавки в составе массивных сплавов Ni-M (M = Cu, Mo и др.), получаемых методом механохимического сплавления, на каталитическую активность в реакции разложения этилена с получением УНВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-19053\_мк).

## Литература

1. Э. Г. Раков, *Рос. хим. ж.* 2004, **XLVIII**, 12.
2. H. J. Grabke, *Mater. Corros.* 2003, **54**, 736
3. Y. I. Bauman, I. V. Mishakov, Y. V. Rudneva, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, D. V. Korneev, A. A. Vedyagin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, **58**, 685.

# ИСКУССТВЕННАЯ НЕЙРОННАЯ СЕТЬ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ БЕНЗОЛ/Н-ГЕПТАН НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ЦЕОЛИТ

*Белопухов Е.А., Калашников И.М., Белый А.С.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций – это парадоксальный процесс, который позволяет объединить две, на первый взгляд, противоположные задачи: снизить содержание в автомобильном бензине бензола – высокооктанового, но канцерогенного компонента, и сохранить октановое число товарного продукта.

Коллективом авторов ЦНХТ ИК СО РАН разработан эффективный катализатор гидроизомеризации на основе платины и цеолитсодержащего носителя. За 10 лет исследований [1, 2] было накоплено огромное множество данных каталитических испытаний, различающихся составом катализаторов, условиями их активации, условиями испытаний, сырьем и прочими параметрами. На основе этих данных можно делать предположения по характеру работы катализатора и ориентировочному составу получаемой продуктовой смеси. Тем не менее, для построения подобных зависимостей искомой характеристики человеку удобно использовать одну или две независимых переменных. Предсказание характеристики на основе сразу  $n$  переменных приводит исследователя к необходимости сперва представить себе  $(n+1)$ -мерное пространство, а затем найти в нем искомую зависимость, что чрезвычайно затруднительно. Подобного рода задачи хорошо решаются современными методами машинного обучения, алгоритмы которых легко обращаются с данными любой размерности.

Настоящая работа посвящена построению искусственной нейронной сети для предсказания состава продуктов гидроизомеризации модельной смеси бензол/н-гептан на катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-цеолит. При построении модели в качестве независимых переменных-предикторов использовали состав катализаторов, условия активации и испытаний. Модель написана на языке Python с применением scikit-learn-совместимой библиотеки нейронной сети Skorch. Показано, что построенная модель хорошо согласуется с экспериментальными данными контрольных выборок.

Рассмотренный подход машинного обучения может быть применен в случае реализации процесса гидроизомеризации на промышленных установках в будущем для моделирования изменения состава продуктов при изменении технологического режима или иных условий на основании многопараметрических данных мониторинга. Рассмотренный подход может быть применен уже сегодня для предсказания параметров любых других процессов в промышленном или лабораторном масштабе на основе множества данных о них.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

## Литература

1. Е. А. Белопухов, А. С. Белый, М. Д. Смоликов, *Катализ в промышленности* 2012, **3**, 37.
2. I. M. Kalashnikov, E. A. Belopukhov, T. I. Gulyaeva, *AIP Conf. Proc.* 2019, **2143**, 020027.

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДГИДРОЛИЗА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПЕРЕРАБОТКУ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ (*PINUS SYLVÉSTRIS*) В ВАНИЛИН И ЦЕЛЛЮЛОЗУ

*Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько Н.В., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А.*

*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, Россия*

Возможности переработки возобновляемого растительного сырья в продукты тонкого органического синтеза сегодня активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяного сырья. Лигнины представляют собой неисчерпаемые источники для получения ароматических оксиальдегидов, которые являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, а также рассматриваются в качестве сырья для получения биodeградируемых полимеров.

Важнейшей характеристикой процессов переработки лигнинсодержащего сырья в ванилин является расход щелочи и молекулярного кислорода. Эти показатели определяют экономичность таких процессов [1]. Цель настоящей работы заключается в изучении влияния стадии предгидролиза древесины на расход основных реагентов в процессе ее последующего окисления в ванилин и целлюлозу.

В работе использовали обессмоленную древесину сосны (*Pinus Sylvéstris*). Предгидролиз древесины проводили несколькими методами, концентрированной и разбавленной соляной кислотой, газообразным HCl и раствором КОН. Каталитическое окисление проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 л при температуре 160 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа. Концентрации ванилина определяли методом газожидкостной хроматографии.

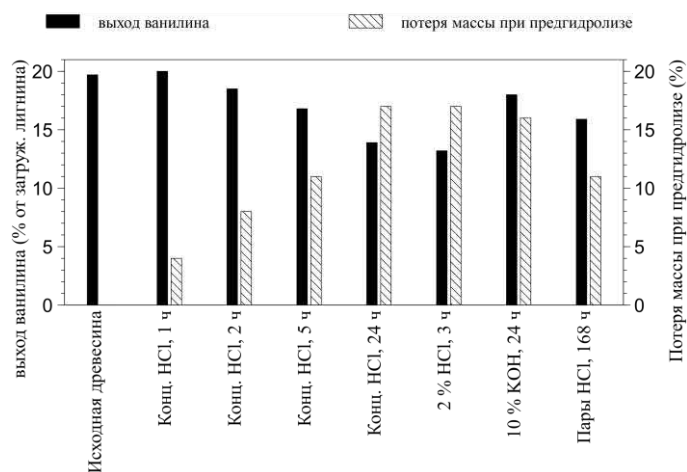
Установлено, что удаление гемицеллюлоз предгидролизом древесины позволяет вдвое снизить расходы кислорода и щелочи в процессе окисления древесины в ванилин и целлюлозу по сравнению с известными литературными данными (Рис. 1), [2]. Кислотный предгидролиз сырья при комнатной температуре (потеря массы древесины в результате удаления гемицеллюлоз около 5 мас. %) позволяет получить самые высокие выходы ванилина в процессе дальнейшего окисления древесины. Такой мягкий предгидролиз позволяет сохранить выход ванилина на уровне 18-20 мас. % в расчете на лигнин, и этот результат совпадает с эффективностью окисления нативного лигнина негидролизованной древесины. Дальнейшее углубление предгидролиза и удаление гемицеллюлоз снижает выход ванилина с 20 до 14 мас. % в расчете на лигнин.

Показано, что удаление гемицеллюлоз ведет к снижению расхода кислорода на стадии окисления получаемых предгидролизом гемицеллюлоз (Рис. 2). Тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой (Рис. 2) на участке потери массы 5-18 % соответствует снижению расхода кислорода 1,9 моль на моль удаленных гемицеллюлоз. Иными словами, неудаленные предгидролизом гемицеллюлозы окисляются на стадии получения ванилина, поглощая порядка двух молей кислорода на моль гемицеллюлоз из 6 молей, необходимых для полного окисления гексоз в воду и углекислый газ.

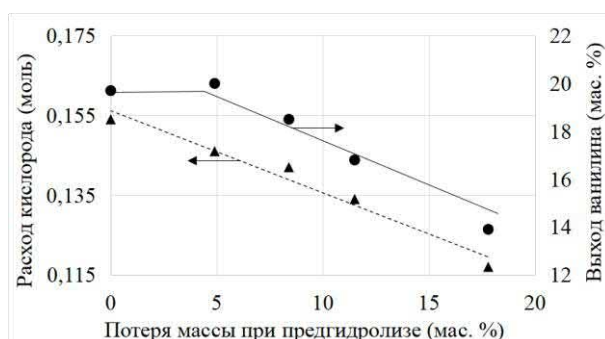
Целлюлоза, образующаяся на стадии окисления древесины в ванилин в качестве второго продукта, использована для получения композиционных материалов целлюлоза-полиангеликалактон.

Таким образом, проведенное исследование демонстрирует возможность двухступенчатой переработки древесины кислотно-каталитическим предгидролизом и

последующим каталитическим окислением получаемой лигноцеллюлозы в ванилин и целлюлозу. Такой подход позволяет снизить расходы щелочи в 2-5 раз по сравнению с литературными данными до значений 4,1-5,2 кг на кг получаемого ванилина.



**Рис. 1.** Выходы ванилина при окислении древесины (в расчете на загруженный лигнин) при различных способах предгидролиза сырья (Загрузка щелочи при окислении исходной древесины — 20 г, в остальных случаях 10 г)



**Рис. 2.** Зависимость расхода кислорода в процессе окисления лигноцеллюлозы от степени предгидролиза исходной древесины.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-43-240003 "Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биodeградируемые композиционные материалы на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы".

#### Литература

1. V. E. Tarabanko, N. Tarabanko *Int. J. of Molecular Sciences* 2017, v. **18**, p. 2421.
2. V. E. Tarabanko, K. L. Kaygorodov, E. A. Skiba, N. Tarabanko, Y. V. Chelbina, O. V. Baybakova, B. N. Kuznetsov, L. Djakovitch, *J. of Wood Chemistry and Technology* 2017, **37**, Iss. 1, 43.

## РАЗРАБОТКА ИЕРАРХИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА И МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Вышегородцева Е.В., Мамонтов Г.В.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

На сегодняшний день разработка подходов к синтезу иерархических материалов является актуальной задачей. Комбинация в структуре материала пор различного размера, например, микропор и широких пор может обеспечить высокую сорбционную активность, и минимизировать диффузионные затруднения. Иерархические материалы перспективны для использования в качестве носителей для гетерогенных катализаторов высокотемпературных процессов в газовой фазе и процессов, протекающих в жидкой фазе, поскольку эти процессы осложнены диффузионными затруднениями транспорта реагентов к активным центрам катализатора и отвода продуктов из зоны реакции.

Класс металлорганических координационных полимеров (MOF) включает в себя материалы, представляющие собой ионы/кластеры металлов, соединённые между собой органическими молекулами лигандами (линкеры). MOF характеризуются высокими значениями удельной поверхности и объема пор, упорядоченной микропористой структурой. MOF могут быть использованы для разделения и хранения газов, в гетерогенном катализе в качестве носителя для катализаторов или в качестве самого катализатора. Металлорганические координационные полимеры на основе железа и тримезиновой кислоты MIL-100 были получены в Институте Лавуазье в 2003 году, представляют собой микро-мезопористый материал с высокой термической стабильностью (до 360°C) и устойчивостью в кипящей воде [1]. MIL-100(Fe) может быть использован в качестве фотокатализатора для разложения водных органических загрязнителей, разделения газов, синтеза наночастиц металлов и т.д..

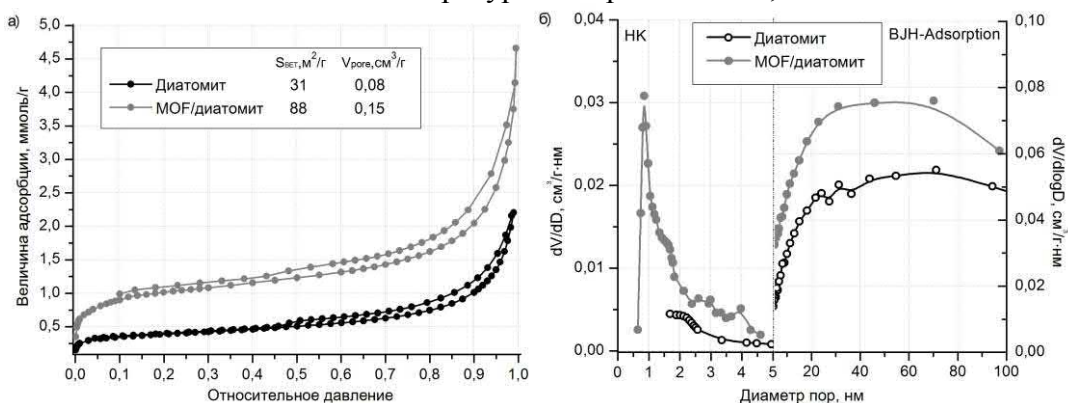
В качестве широкопористой составляющей для синтеза иерархических материалов может быть использован природный материал диатомит, который представляет собой оксид кремния со сложной мезо-макропористой структурой (>50 нм) из однородных, взаимопроникающих каналов. Основными примесными элементами в диатомите являются Al (5-7 мас. %) и Fe (2-3 мас. %). Он может быть удачно использован для получения иерархического материала на основе диатомита и MOF, структура которого будет формироваться за счет взаимодействия органического лиганда и примесных ионов Al и Fe в диатомите.

В связи с этим, целью работы является синтез композитного материала с иерархической пористой структурой на основе диатомита и металлорганического координационного полимера на основе тримезиновой кислоты.

Суть синтеза заключалась в непосредственном синтезе микропористой структуры на поверхности диатомита. Синтез проводили без использования плавиковой кислоты. Готовилась водная смесь тримезиновой кислоты, азотной кислоты и диатомита, подвергалась гидротермальной обработке в течение 16 часов при 150°C. Осадок фильтровали, промывали водой, затем его выдерживали в течение 10 часов в спирте, после фильтровали и сушили при 120 °C.

В качестве образца сравнения выступал MIL-100(Fe), полученный из нитрата железа в тех же условиях. Полученный материал MIL-100(Fe) имеет высокие значения удельной поверхности и пор ( $S_{\text{вс}} = 1052 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{pore}} = 0,65 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Текстуры

характеристики исходного диатомита, MIL-100(Fe) и композита MOF/диатомит исследовались методами низкотемпературной сорбции азота, РФА и ТГ.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) для диатомита и композита MOF/диатомит

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для исходного диатомита и иерархического материала MOF /диатомит. Изотерма для диатомита характеризуется наличием петли гистерезиса в области  $P/P^0 = 0,9-1,0$ , что указывает на наличие в образце широких мезопор и макропор. Диатомит имеет удельную поверхность  $31 \text{ м}^2/\text{г}$  и объём пор (измеренный по адсорбции азота)  $0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ . Изотерма адсорбции-десорбции MOF/диатомит имеет резкий подъем в области низких относительных давлений  $P/P^0 < 0,01$ , что указывает на наличие в образце микропор. Остальная часть изотермы повторяет форму изотермы диатомита, что указывает на сохранение мезо-макропористой структуры исходного диатомита в полученном образце. Модификация диатомита приводит к получению образца с большими значениями удельной поверхности и объема пор ( $S_{\text{вет}} = 88 \text{ м}^2/\text{г}$   $V_{\text{поре}} = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Сходимость формы кривой распределения пор по размерам материала MOF/диатомит с кривыми распределения пор по размерам диатомита и полученного MIL-100(Fe) подтверждает получение микро-мезопористого материала.

Таким образом, показано, что на основе диатомита может быть получен композитный материал с иерархической пористой структурой, представляющей собой Fe-содержащий MOF (MIL-100 (Fe)), стабилизированный в структуре диатомита. Материал представляется перспективным для использования в сорбции и катализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-43-700008 p\_a.

#### Литература

1. Y.-K. Seo, J. W. Yoon, J. S. Lee, U.-H. Lee, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, P. Horcajada, C. Serre, J.-S. Chang, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, **157**, 137–145.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ПРЕДОБРАБОТКИ ПРОДУКТА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГЛИНОЗЕМА КАК КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ

*Гилязутдинов Д.Б., Дмитриев К.И., Муромцев И.В., Потапенко О.В.,  
Сорокина Т.П., Доронин В.П.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

В нефтехимической промышленности широкое применение находит оксид алюминия, как адсорбент, осушитель и носитель для катализаторов [1]. На данный момент существует несколько способов получения гидроксида алюминия, среди них можно выделить термохимическую активацию природных глинозёмов. По сравнению с традиционным методом переосаждения данный способ является полностью безотходным. Гидроксид алюминия полученный методом переосаждения по фазовому составу представляет собой до 95 % мас. псевдобемит со значением области когерентного рассеяния (ОКР) не более 5 нм, также содержит до 5% мас. фазы байерита [2]. Для получения однородного фазового состава и размера первичных частиц сопоставимых с оксидом алюминия полученным методом переосаждения продукт термохимической активации глинозёма (продукт ТХА) должен пройти стадии гидратации и гидротермальной обработки.

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий стадий гидратации и гидротермальной обработки продукта ТХА для получения гидроксида алюминия с максимальным содержанием бемита и минимальным значением области когерентного рассеяния (ОКР).

Образцы исследовали методом рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance, фирмы “Bruker” (Германия). Процесс гидротермальной обработке осуществлялся в лабораторном автоклаве модели R-201 Series Stirred Reactor System производства фирмы Chemresys (Южная Корея).

Исходным образцом является аморфный продукт ТХА с содержанием бемита не более 10% мас., гиббсита не более 3,0 % мас., оксида натрия не более 0,30 % мас.

В рамках работы выполнили исследование стадии гидратации продукта ТХА при различных условиях. Гидратация протекала как с использованием неорганических кислот, так и в их отсутствии. Варьировалась температура процесса от 25 до 90°C, продолжительность стадии от 1 до 5 часов.

В водной среде без использования неорганических кислот были получены образцы с фазовым составом до 90 % бемита и 10 % байерита с размером ОКР более 30 нм. Добавление минеральной кислоты приводит к образованию 100% фазы бемита. В таблице 1 представлены результаты гидратации продукта ТХА в присутствии кислоты. Выявлена зависимость снижения размера ОКР и содержания оксида натрия при увеличении температуры гидратации.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики гидроксида алюминия на основе ТХА продукта

№ Образца	Условия стадии гидратации		Фаза	Содержание фазы, %	ОКР, нм	Содержание Na <sub>2</sub> O, % мас.
	Время, ч.	Температура, °С				
1	3	25	Бемит	100	38,4	0,12
2		40			38,3	0,06
3		60			33,8	0,04
4		90			34,3	0,03

С целью снижения размера частиц гидратированный продукт подвергали гидротермальной обработке (ГТО) в лабораторном автоклаве. В процессе ГТО температура варьировалась от 100 до 200 °С, а длительность от 1 до 7 часов. При температуре ГТО не более 200 °С и продолжительности не более 7 часов удалось снизить значением ОКР до 17,3 нм.

Определены оптимальные условия стадии гидратации продукта ТХА с использованием неорганической кислоты, температура 60-90 °С и продолжительность не менее 3 часов, а также гидротермальной обработки продукта ТХА – 200 °С и 7 часов. При данных параметрах содержание бемита в образце составляет 100% мас., а значение области когерентного рассеяния 17,3 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А-17-117021450095-1).

#### Литература

1. В. В. Данилевич, Л. А. Исупова, А. П. Кагырманова, И. В. Харина, Д. А. Зюзин, А. С. Носков, *Кинетика и катализ* 2012, 53, 5, 673.
2. З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, Н. А. Корябкина *Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналит. Обзор / СО РАН. ГПНТБ; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск, 1998. – 82 с. – (Сер. Экология. Вып. 50).*

# СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ АСФАЛЬТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

*Горбунова О.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Гуляева Т.И.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Асфальт является тяжелым остатком переработки нефти, представляет собой сложную смесь высокомолекулярных нефтяных углеводородов и продуктов их полимеризации и окисления [1, 2].

Относительно недавно появились исследования, посвященные получению из нефтяного асфальта новых пористых углеродных материалов с высокой и со сверхвысокой удельной площадью поверхности, объемом пор 1,5-2 см<sup>3</sup>/г. Такие материалы находят применение в качестве адсорбентов для улавливания газов, а так же в качестве мембран для разделения газовых смесей [3-7].

Асфальт производится в большом количестве и имеет невысокую стоимость, для него характерно высокое содержание углерода. Указанные особенности способствуют производству углеродных материалов из асфальта с высоким выходом целевого продукта. Кроме того, полициклические ароматические углеводороды в составе асфальта, позволяют получать углерод с высокой электрической проводимостью.

Доклад посвящен синтезу пористых углеродных материалов методом термохимической активации асфальта, исследованию их свойств.

Термохимическая активация углеродных материалов состоит из стадии смешения углеродного предшественника с активирующим агентом, проведения карбонизации в инертной среде, удаления активирующего агента. В качестве объекта исследования в работе был выбран асфальт производства Омского завода смазочных материалов ООО «Газпромнефть», плотность 1.05 г/см<sup>3</sup> (ГОСТ 3900-85), содержание асфальтенов 11.5 % ASTM D6560. Реализованы два варианта синтеза, отличающиеся способом смешения асфальта с КОН. Первый вариант: непосредственное смешение высоковязкого асфальта с КОН в соотношении 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 с дальнейшей карбонизацией и удалением активирующего агента. Второй вариант включал предварительную термообработку в инертной среде исходного асфальта с целью удаления летучих соединений с низкой молекулой массой.

В докладе приводятся данные о текстуре углеродных образцов, сформированных в результате термохимической активации асфальта. Представлены зависимости изменения текстурных характеристик углеродных материалов от условий синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9)

## Литература

1. J.Y. Liu, Y. Liu, P. Li et al., Carbon 2018, 126, 1.
2. P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, P. K. Kilpatrick, J. Colloid Interface Sci. 2003, 267, 178.
3. H. Groenzin, O. C. Mullins, S. Eser et al., Energy Fuels 2003, 17, 498.
4. A. S. Jalilov, G. Ruan, C.-Ch. Hwang, Appl. Mater. Interfaces 2015, 72, 1376.
5. A. S. Jalilov, Y. Li, J. Tian, J. M. Tour, Adv. Energy Mater. 2016, 1600693.

6. W. Liang, Y. Zhang, X. Wang, et al., *Chemical Engineering Science* 2017, 162, 192.
7. H. Javed, D. X. Luong, C.-G. Lee, D. Zhang et al., *Carbon* 2018, 140, 441.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЕЛИМАГНИТНЫХ СТРУКТУР

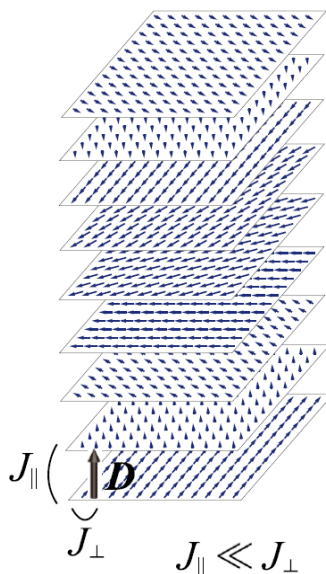
*Евсин Д.В., Борзилов В.О., Прудников П.В.*

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск, Россия*

Экспериментальное наблюдение необычных магнитных топологических состояний – магнитных скирмионов, в киральных магнетиках вызвало повышенный интерес к ним. Такое внимание мотивировано надеждой использовать их уникальные свойства, такие как высокая подвижность в электрическом токе, в новых спинтронных устройствах и их топологически обусловленные характеристики, интересные для фундаментальной физики конденсированных сред [1]. В киральных магнетиках магнитные скирмионы естественным образом стабилизируются слабым взаимодействием Дзялошинского-Мория и скирмионы могут существовать только внутри узкой температурной области, которая препятствует их применению. Таким образом, поиск возможности стабилизации скирмиона в обычных магнитных материалах при комнатной температуре является актуальной научной задачей.

В магнитных кристаллах, принадлежащих к киральной пространственной группе, например,  $MnSi$ ,  $Fe_{1-x}Co_xSi$ ,  $Cr_{1/3}NbS_3$ , и молекулярные магниты, орбитали движения локализованных электронов со спиновыми магнитными моментами проходят геликоидальным образом в киральной структуре атомов и связывают соседние спины посредством релятивистского спин-орбитального взаимодействия, названного взаимодействием Дзялошинского-Мория [2].

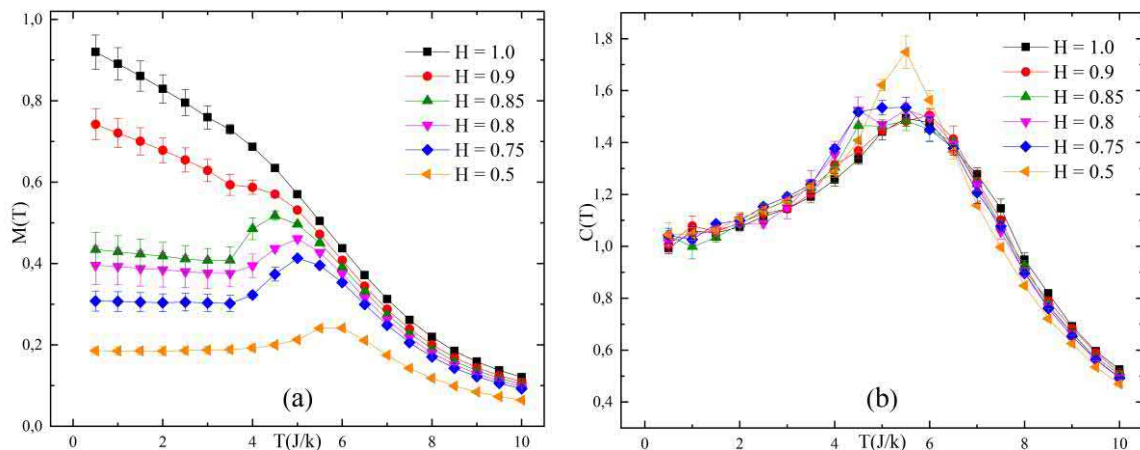
В данной работе проводилось моделирование одноосного кирального гелимагнетика  $CrNb_3S_6$  методами Монте-Карло, в которых выполняется статистическое моделирование на ЭВМ систем со многими степенями свободы. В их основе лежит использование случайных чисел для машинной имитации распределений вероятности [3].



**Рис. 1.** Модель одноосного гелимагнетика

При моделировании использовался гамильтониан для модели Гейзенберга одноосного кирального гелимагнетика [4]. Через  $J > 0$  обозначается ферромагнитное обменное взаимодействие между соседними спинами внутри одного слоя,

$J_{\parallel} > 0$  ферромагнитное обменное взаимодействие между парой соседних спинов в соседних слоях, а  $D$  характеризует взаимодействие Дзялошинского-Мория.  $J_{\parallel} = 16$  К.  $J_{\perp} = 154$  К;  $D = 2.9$  К [5].



**Рис. 2.** Поведение намагниченности (а) и теплоемкости (б) одноосного кирального гелимагнетика

На рис.1(a) график демонстрирует поведение намагниченности одноосного кирального гелимагнетика в различных внешних магнитных полях. На рис.1(b) приведен график теплоемкости одноосного кирального гелимагнетика при различных внешних магнитных полях в зависимости от температуры. Пики теплоемкости при значении температуры около значения 5.5 означают нахождение системы в состоянии киральной солитонной решетки.

Проведено численное моделирование термодинамических свойств одноосного кирального гелимагнетика  $CrNb_3S_6$  методами Монте-Карло. Выявлена зависимость намагниченности от температуры, при различных внешних магнитных полях  $h = 0.5; 0.75; 0.8; 0.85; 0.9; 1.0$ . При  $T = 5.5$  наблюдаются пики теплоемкости, которые соответствуют состоянию скирмионной решетки. В дальнейшем планируются исследования поведения системы сверхтонкой пленки с другими размерами  $L_{xyz}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 18-42-550003, № 19-32-90261, 20-32-70189 и Совета по грантам Президента РФ, проект МД-2229.2020.2. Для выполнения расчетов были использованы ресурсы вычислительной лаборатории прикладной теоретической физики и параллельных вычислений ОмГУ и ЦКП «Центр данных ДВО РАН», суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова и межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

#### Литература

1. U. K. Rossler, N. Bogdanov, C. Pleiderer, *Nature* 2006, **442**, 797-801.
2. Y. Togawa, J. Kishine, P. A. Nosov, T. Koyama, G. W. Paterson, S. McVitie, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Ogata, A. S. Ovchinnikov, *Phys. Rev. Lett.* 2019, **122**, 017204.
3. В. В. Прудников, А. Н. Вакилов, П. В. Прудников, М.: *ФИЗМАТЛИТ* 2009, 224.
4. M. Shinozaki, S. Hoshino, Y. Masaki, J-I. Kishine, Y. Kato, *J. Phys.Soc. Jpn.* 2016, **85**, 074710.
5. T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983, **52**, 1394-1401.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pt-Cu-Ce КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

*Евтушкова А.А.<sup>1,2</sup>, Романенко А.В.<sup>2</sup>, Свинцицкий Д.А.<sup>2</sup>, Славинская Е.М.<sup>2</sup>, Боронин А.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды токсичными газами, включая оксид углерода (СО), становится все более острой. Среди подходов, связанных с его утилизацией, в качестве эффективного рассматривается процесс низкотемпературного окисления СО, который актуален для замкнутых пространств с большим скоплением людей (подводные лодки и аппараты), транспортных тоннелей и различных цехов, где использование каталитических систем, эксплуатируемых при высоких температурах, ограничено. Разработка и совершенствование катализаторов окисления СО показало, что в качестве перспективных катализаторов в решении данной проблемы могут рассматриваться Cu-Ce системы, включающие благородные металлы [1].

Целью работы являлось приготовление серии Ce-содержащих катализаторов (CeO<sub>2</sub>, Cu/CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub>, Pt-Cu/CeO<sub>2</sub>), охарактеризование их физико-химическими методами и изучение каталитических свойств в реакции низкотемпературного окисления СО.

Для приготовления катализаторов были использованы следующие подходы: соосаждение (СОС) из растворов солей при добавлении растворов сильных оснований, золь-гель синтез (ЗГ), метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ТС), пропитка по влагоемкости (ПВ), а также сочетание этих методик. Список катализаторов, приготовленных по этим методикам, приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Список катализаторов для низкотемпературного окисления СО

№	Состав*	Метод	№	Состав	Метод
1	CeO <sub>2</sub>	ОС	9	5Cu-CeO <sub>2</sub>	ЗГ
2	3Cu-CeO <sub>2</sub>	СОС	10	5Cu/CeO <sub>2</sub>	ПВ
3	5Cu-CeO <sub>2</sub>	СОС	11	2Pt/CeO <sub>2</sub>	ПВ
4	10Cu-CeO <sub>2</sub>	СОС	12	5Pt/CeO <sub>2</sub>	ПВ
5	15Cu-CeO <sub>2</sub>	СОС	13	1Pt-5Cu-CeO <sub>2</sub>	СОС
6	1Pt-CeO <sub>2</sub>	СОС	14	5Pt-5Cu-CeO <sub>2</sub>	СОС
7	5Pt-CeO <sub>2</sub>	СОС	15	5Pt-10Cu-CeO <sub>2</sub>	СОС
8	5Cu-CeO <sub>2</sub>	ТС	16	1Pt/5Cu-CeO <sub>2</sub>	ПВ,СОС

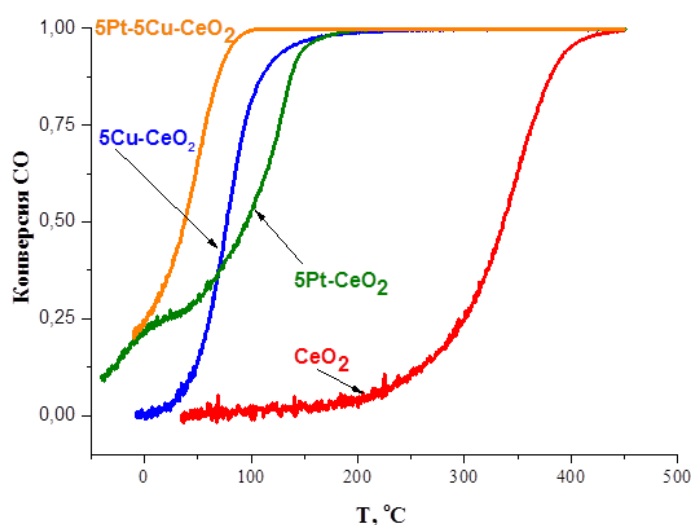
\* цифры перед элементом указывают на его массовый % в составе катализатора.

С использованием метода РФА выполнен сравнительный анализ структурных и микроструктурных характеристик приготовленных катализаторов. Было установлено, что все индивидуальные оксиды церия и бикомпонентные Cu-Ce катализаторы представляют собой фазу диоксида церия со структурой флюорита. При этом в нанесенном образце №10 (5Cu/CeO<sub>2</sub>, ПВ) дополнительно зарегистрирована фаза CuO.

Анализ спектров РФЭС выявил, что для всех катализаторов церий находится в состояниях Ce<sup>4+</sup> и Ce<sup>3+</sup>. Содержание Ce<sup>3+</sup> для всех образцов находится в диапазоне 10-20%, что является характерным для систем на основе CeO<sub>2</sub> [2]. По данным РФЭС во всех Cu-содержащих катализаторах регистрируются состояния Cu<sup>1+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. В Pt-содержащих регистрируется 3 состояния платины: Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>2+</sup> и Pt<sup>4+</sup>.

Экспериментально установлено, что введение в состав  $\text{CeO}_2$  до 10 мас.% Cu методом соосаждения (№4) приводит к резкому увеличению низкотемпературной активности и снижению энергии активации ( $E_a$ ) получаемых катализаторов Cu- $\text{CeO}_2$  в реакции окисления CO. Дополнительное введение Pt в систему приводит к увеличению низкотемпературной активности и снижению в области низких температур  $E_a$  реакции окисления CO. Показано, что в катализаторах, обладающих повышенной активностью в окислении CO, наблюдается увеличение атомных соотношений  $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^{4+}$  и Pt/Ce.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости конверсии CO от температуры при нагреве катализатора в реакционной смеси от  $-20^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$  для различных типов катализаторов, приготовленных методом СОС. Видно, что введение меди и платины в состав  $\text{CeO}_2$  значительно повышает эффективность получаемых катализаторов, в том числе, в низкотемпературной области.



**Рис. 1.** Зависимость конверсии CO от температуры для  $\text{CeO}_2$  и катализаторов, приготовленных методом соосаждения. (0,2 об. % CO, 1,0 об. %  $\text{O}_2$ , 0,5 об. % Ne, баланс – гелий).

Основное внимание в докладе будет уделено сравнительному анализу представленных катализаторов и обсуждению вопросов, связанных с их каталитическими свойствами в низкотемпературной области окисления CO. Со ссылкой на экспериментальные данные будет проведена оценка возможности снижения в перспективных Pt-Ce катализаторах низкотемпературного окисления CO содержания платины без потери активности за счет частичной замены платины медью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

#### Литература

1. J. Kugai, T. Moriya, S. Seino *et al.*, *International journal of hydrogen energy* 2013, **11**, 4456-4465.
2. L. S. Kibis, D. A. Svintsitskiy, T. Y. Kardash, *et al.*, *Applied Catalysis A: General* 2019, **570**, 51-61.



# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ВСТРОЕННЫМИ В ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

*Запевалова Е.С.<sup>1</sup>, Подъячева О.Ю.<sup>2</sup>, Кряжсев Ю.Г.<sup>1</sup>*

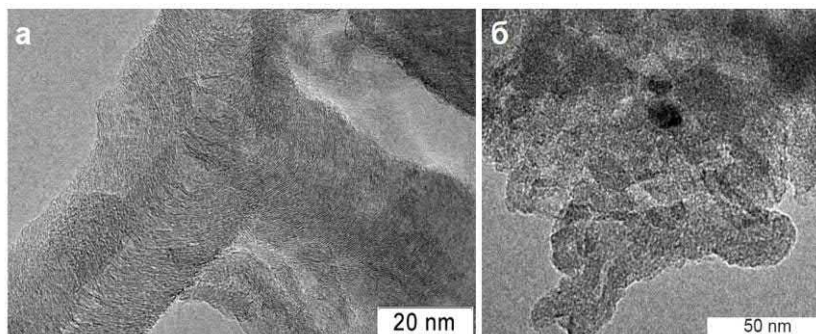
<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

Актуальным направлением в области синтеза функциональных углеродных материалов является встраивание различных наночастиц в углеродную матрицу. Ранее была показана возможность получения углерод-углеродных наноконпозитов на примере введения наноглобулярного углерода в аморфную углеродную матрицу, образуемую карбоцепным хлорполимером при его дегидрохлорировании [1]. Предложенный подход был использован нами для синтеза углерод-углеродных наноконпозитов, содержащих другой тип наноразмерного компонента - азот-содержащие углеродные нановолокна (N-УНВ), получаемые разложением этилен-аммиачной смеси на Ni-Cu катализаторе при 550 °С [2].

В качестве исходного хлорполимера использовали хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ). Дисперсию N-УНВ вводили в раствор ХПВХ в диметилсульфоксиде, содержащий КОН в качестве дегидрохлорирующего агента. В результате карбонизации при 400 °С выделенной из реакционной смеси композиции полихлорвинилен - N-УНВ был получен углерод-углеродный наноконпозит (УУНК). В результате углекислотной активации при 900 °С был получен микро-, мезопористый углеродный материал с удельной поверхностью 1100 м<sup>2</sup>/г и объемом микро- и мезопор 0,45 см<sup>3</sup>/г и 0,61 см<sup>3</sup>/г, соответственно.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии полученных УУНК, углеродные нановолокна, в которых графеновые слои образуют упаковку по типу "рыбья кость" (рис. 1а), распределены в объеме аморфной углеродной матрицы (рис. 1б).



**Рис.1.** ПЭМ-изображение а) N-УНВ, б) УУНК со встроенными в объем матрицы N-УНВ.

Ввиду развитого объема микро- и мезопор, а также высокой площади удельной поверхности, представляло интерес исследовать полученный материал в качестве электрода в суперконденсаторах.

Электрохимические исследования проводились в конденсаторной ячейке с электролитом 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> относительно потенциала угольного электрода. Сочетание в созданном материале двух видов наноструктурированного углерода (N-УНВ и микро-, мезопористой углеродной матрицы) при удельной поверхности S<sub>ВЕТ</sub> более 1000 м<sup>2</sup>/г и оптимальном для накопления электрического заряда соотношения микро- и мезопор обеспечивает достаточно высокие значения электрической емкости (порядка 200 Ф/г) и КПД по энергии. Суперконденсаторы с такими электродами могут быть рекомендованы для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина Вольфовичу Ю.М. и Рычагову А.Ю. за электрохимические исследования и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

#### Литература

1. И.В. Анисеева, Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, В.А. Дроздов, *Хим. тв. топл.*, 2012, № 4, С.70.
2. А. Е. Shalagina, Z. R. Ismagilov, O. Yu. Podyacheva, R. I. Kvon, V. A. Ushakov *Carbon*, 2007, V. 45, P. 1808.

## РАЗРАБОТКА SiO<sub>2</sub> НОСИТЕЛЕЙ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ И Pt-Ga КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

*Зубков А.В., Вышегородцева Е.В., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

Дегидрирование пропана является востребованным способом получения пропилена, спрос на который растёт во всем мире. В химической промышленности по объёму производства пропилен занимает второе место после этилена и служит сырьём для синтеза полипропилена, полиакрилонитрила, акролеина, пропиленоксида, акриловой кислоты, глицерина и других полезных органических продуктов [1]. Основными коммерческими катализаторами для дегидрирования C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> алканов являются алюмохромовые (CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и платино-оловянные (Pt-SnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Недостатком CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов является содержание в них Cr(VI), который является токсичным и представляет риск для здоровья во время получения и эксплуатации катализатора [2]. Таким образом, разработка новых катализаторов дегидрирования является актуальной.

Разработка катализаторов дегидрирования на основе оксида кремния, в частности на основе MCM-41 и SBA-15, характеризующихся высокими значениями удельной поверхности (600-1400 м<sup>2</sup>/г), а также системой упорядоченных цилиндрических мезопор диаметром 3-8 нм [3], представляет определённый научный интерес. Однако, для процессов дегидрирования, реализуемых при температурах 550-600 °С, характерно протекание процесса в диффузионной области, что требует определённой структуры катализатора, обеспечивающей эффективный транспорт реагентов к активным центрам катализатора и отвод продуктов из зоны реакции. Это может быть решено за счёт использования материалов иерархической пористой структурой, комбинирующей систему транспортных широких пор (преимущественно более 50 нм) и узких мезопор, обеспечивающих высокие значения удельной поверхности катализатора.

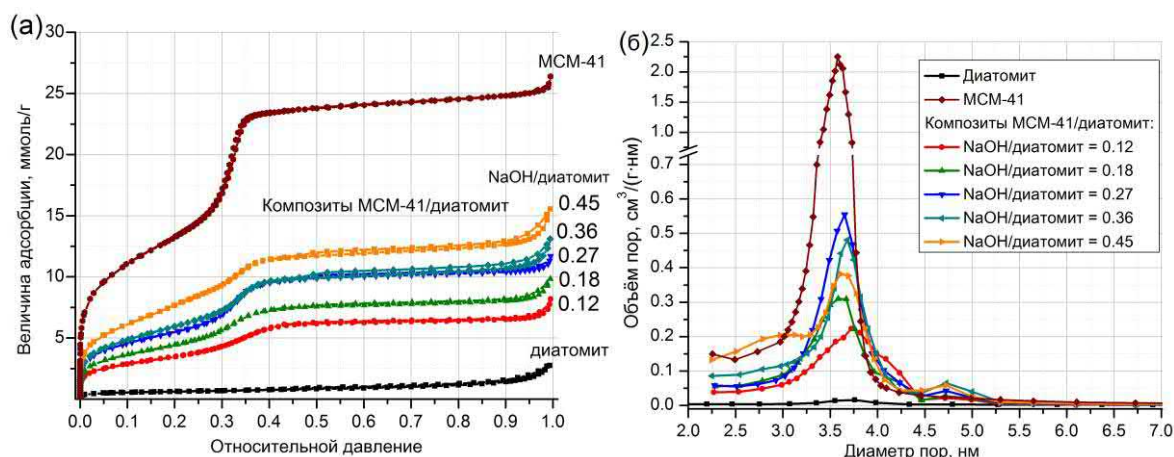
Целью настоящего исследования является разработка силикатного носителя с иерархической пористой структурой на основе диатомита и MCM-41, а также разработки Pt-Ga катализаторов на основе этого носителя для процесса дегидрирования пропана в пропилен. Особенностью подхода является то, что MCM-41 синтезируется непосредственно на поверхности диатомита и из самого диатомита, без использования дополнительных предшественников оксида кремния [4]. Полученный композитный носитель MCM-41/диатомит характеризуется бипористой структурой: системой транспортных пор природного материала диатомита, а также системой упорядоченных цилиндрических пор диаметров 3-4 нм материала MCM-41 сформированного на поверхности диатомита.

Синтез MCM-41 проводили из силиката натрия в щелочной среде (pH ≈ 12) при использовании ЦТАБ (цетилтриметиаммоний бромид) в качестве темплата [5]. Для получения композитных носителей MCM-41/диатомит использовался диатомит (ООО «Квант», Россия), предварительно обработанный раствором соляной кислоты. Рассчитанное количество ЦТАБ растворяли в растворе NaOH, добавляли навеску диатомита в полученный раствор при постоянном перемешивании, затем подвергали гидротермальной обработке. После этого полученный осадок фильтровали, промывали и подвергали прокаливанию при 600 °С в течение 10 ч. Соотношение NaOH/диатомит

варьировали от 0,12 до 0,45. Полученные композитные носители использовали в качестве носителя для получения Pt-Ga катализаторов.

Для образца МСМ-41, полученного из жидкого стекла, характерна величина удельной поверхности 1080 м<sup>2</sup>/г и объём пор 0,92 см<sup>3</sup>/г. На изотерме адсорбции-десорбции азота для образца МСМ-41 (рис. 1а) характерно наличие резкого перегиба в области относительных давлений 0,3-0,35, указывающее на формирование упорядоченной структуры мезопор диаметром 3-4 нм (рис. 1б). Изотерма адсорбции-десорбции азота для исходного образца диатомита характеризуется наличием петли гистерезиса в области относительных давлений 0,9-1,0, что указывает на наличие в образце широких мезопор и макропор. Диатомит имеет удельную поверхность 46 м<sup>2</sup>/г и объём пор (измеренный по адсорбции азота) 0,09 см<sup>3</sup>/г.

Для образцов композитов МСМ-41/диатомит характерен закономерный рост величины удельной поверхности от 282 м<sup>2</sup>/г до 632 м<sup>2</sup>/г с увеличением соотношения NaOH/диатомит. На изотермах композитных носителей наблюдается как резкое увеличение величины адсорбции в области относительных давлений 0,3-0,38, что указывает на наличие в материале структуры МСМ-41, а также сохраняется петля гистерезиса с области давлений 0,95-1,0, указывающая на сохранение в материале макропористой структуры диатомита. Из рис.1б видно, что для образцов МСМ-41/диатомит характерно наличие узких пор диаметром 3-4 нм, как и для образца МСМ-41.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) для синтезированных носителей

Таким образом, показано, что разработанный подход позволяет получать носители на основе диатомита и МСМ-41, характеризующиеся иерархической структурой. На основе носителей получена серия Pt-Ga катализаторов, проводятся исследования их структуры, состояния и распределения Pt и Ga, исследование каталитических свойств в реакции дегидрирования пропана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-43-700008 р\_а.

#### Литература

1. J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 2014, **114**, 10613–10653.
2. T. Otroshchenko, J. Radnik, M. Schneider, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Chem. Comm.* 2016, **52**, 8164.
3. R. Hua, L. Zha, M. Cai, *Cat. Comm.* 2010, **11**, 563-566.
4. Заявка на патент РФ 2019 144 986 от 30.12.2019 г.
5. E. V. Vyshegorodtseva, Y. V. Larichev, G. V. Mamontov, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2019, **92**, 496.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

*Ильина Е.В.<sup>1</sup>, Бедило А.Ф.<sup>1,2</sup>, Герус Ю.Ю.<sup>3</sup>, Кенжин Р.М.<sup>1</sup>,  
Черепанова С.В.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*НТИ (филиал) РГУ им. А.Н. Косыгина, ул. Красный проспект, 35, Новосибирск, Россия*

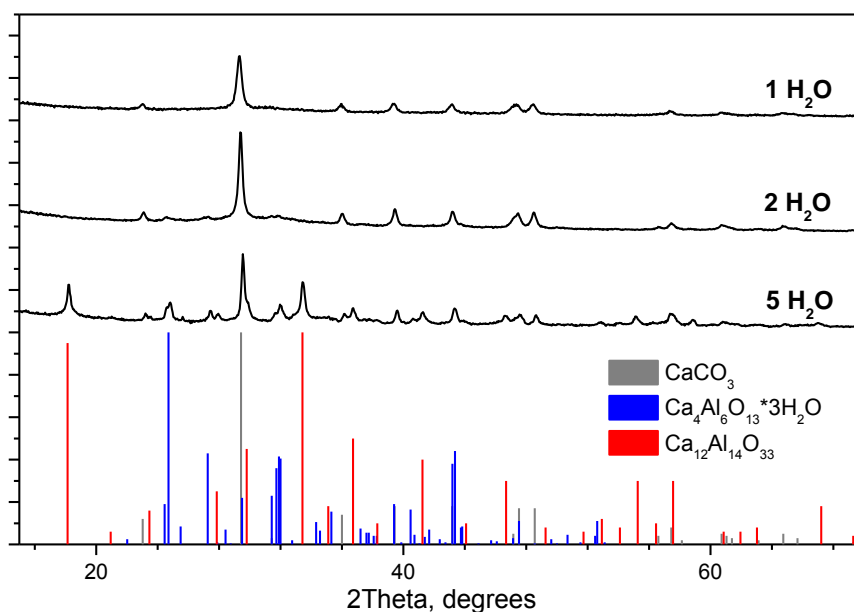
<sup>3</sup>*Новосибирский государственный технический университет,  
пр. К. Маркса, 20 Новосибирск, Россия*

Аэрогелями принято называть класс материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной. Данный способ позволяет сохранить структуру пор и получить вещества с малым размером частиц, высокой площадью поверхности, минимальной плотностью и многочисленными поверхностными дефектами. Материалы, синтезированные по аэрогельному методу, широко используются в качестве деструктивных сорбентов для разложения вредных органических веществ, обезвреживания бактерий и спор, а также в различных каталитических процессах.

В этой работе аэрогельным методом были получены и исследованы системы, содержащие алюминаты кальция. Особое внимание было уделено образцам, содержащим фазу со структурой майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . Эта структура привлекает многих учёных из-за её необычных структурных особенностей, а именно наличия замкнутых наноразмерных полостей, высокой концентрации кислородных вакансий и подвижных анионов кислорода. Особый интерес вызывают образцы майенита, в котором часть анионов кислорода замещена на анион-радикалы  $\text{O}^-$  или  $\text{O}_2^-$ , проявляющие высокую активность в реакциях каталитического окисления [1].

При проведении синтезов использовались алкоксиды алюминия и кальция, совместно гидролизуются в спиртовой среде. Для этого выбраны три различных соотношения  $\text{Ca}/\text{Al}$  с целью получения следующих фаз  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученный гель алюминиевого и кальциевого гидроксида помещался в автоклав, где происходило удаление всех растворителей. Показано, что при увеличении количества кальция, в системах происходило снижение объёма пор, а удельная поверхность для аэрогельных образцов составила от 200 до 450  $\text{m}^2/\text{г}$ . По данным электронной просвечивающей микроскопии для образцов, прокалённых при 500°C и выше, размер частиц составил 10-20 нм. Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что майенит в образцах аэрогелей при сушке в сверхкритических условиях не кристаллизуется. Появление кристаллической фазы майенита наблюдается только после прокаливания при 900°C (средние размеры ОКР  $\langle D \rangle = 50$  нм). После прокаливания при 1200°C происходит изменение фазового состава, рост размеров кристаллитов ( $\langle D \rangle = 70$  нм) и снижение удельной поверхности образцов.

В работе также установлено, что увеличение количества воды, используемой для гидролиза, в 5 раз от стехиометрического количества приводит к кристаллизации фазы майенита уже в автоклаве ( $\langle D \rangle = 20$  нм) и позволяет получать образцы с удельной поверхностью образцов около 100  $\text{m}^2/\text{г}$ . После прокаливания до 500°C удельная поверхность и средние размеры ОКР для этих систем изменялись незначительно. Для образцов с меньшим количеством воды (1:1 и 1:2), прокалённых до 500°C, окристаллизованной фазы майенита не наблюдалось (рис. 1), но удельная поверхность оказалась значительно выше (до 330  $\text{m}^2/\text{г}$ ).



**Рис. 1.** Влияние количества воды в синтезе на структуру аэрогельных образцов (Ca:Al=12:14), прокалённых при 500°C.

Известно, что дифениламин образует стабильные дифенилнитроксильные радикалы в растворе в присутствии пероксидов. Недавно было показано [2], что такие радикалы также образуются при адсорбции дифениламина на поверхности образцов с фазой майенита. Нами такие радикалы также были обнаружены при адсорбции дифениламина на поверхности образцов аэрогелей Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, прокалённых при температурах 500 и 900°C. Их образование, по-видимому, свидетельствует о существовании заметных концентраций радикалов OH или O<sup>-</sup> на поверхности высокодисперсных образцов майенита.

Синтезированные образцы аэрогелей были исследованы в реакции окисления CO в условиях, близких к условиям работы дизельных двигателей методом форсированного термостарения. Несмотря на различия удельной поверхности, каталитическая активность различных образцов аэрогелей алюминатов кальция, прокалённых при температуре 500°C, оказалась близка. Исследованные образцы обладали заметной каталитической активностью в реакции окисления CO. Температура 50% конверсии оказалась близка к 290°C. Кроме того, активность не снижалась при его использовании в последующих каталитических циклах, что свидетельствует о высокой стабильности образца при повышенных температурах. Следует отметить, что оксиды алюминия и кальция в тех же условиях не проявляют заметной активности вплоть до температуры 350°C. Таким образом, за повышенную активность отвечают активные формы кислорода, присутствующие на поверхности алюмината кальция в окислительной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

#### Литература

1. S. W. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Hosono. *Appl. Catal. A*. 2004, **277**, 239-246.
2. A. M. Volodin, A. F. Bedilo, V. O. Stoyanovskii, V. I. Zaikovskii. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 2018, **9**, 558-567.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАКТИВАЦИИ НА ЭКСТРАКЦИЮ $\beta$ -СИТОСТЕРИНА, ТАНИНОВ И ПЕКТИНОВ ИЗ КОРЫ СОСНЫ

*Ионин В.А., Белаиш М.Ю., Таран О.П.*

*Институт химии и химической технологии, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,  
660036, Академгородок, 50/24, Красноярск, Россия*

Проблема утилизации кородревесных отходов относится к числу наиболее актуальных для Сибири, так как существующие методы переработки древесины приводят к потерям до половины биомассы. Это говорит о низком технологическом уровне процессов деревообработки, вследствие чего сложилась тенденция накопления кородревесных отходов на предприятиях лесоперерабатывающих комплексов. В последние десятилетия выполнен большой объем исследований, направленных на разработку методов получения из коры продуктов с высокой добавленной стоимостью [1, 2].

В частности,  $\beta$ -ситостерин, танин и пектины, содержащиеся в коре сосны, входят в состав препаратов [3, 4], выпускаемых фармакологической промышленностью. Такие препараты обладают высокой биологической холестеринснижающей, противовоспалительной, стабилизирующей активностью, поэтому потребность в указанных веществах, выделенных из растительной биомассы, постоянно растет. Большой интерес представляют различные методы подготовки сырья, позволяющие интенсифицировать процесс выделения  $\beta$ -ситостерина, танинов и пектинов, в частности, мехактивация сырья и т.н. методика «парового взрыва».

Цель данной работы – изучение влияния методов механической активации (активация в шаровой и планетарной мельницах, «паровой взрыв») коры сосны на выходы  $\beta$ -ситостеринов, танинов и пектинов, а также подбор оптимальных режимов экстракции коры, обеспечивающих оптимальные выходы указанных продуктов.

В качестве исследуемого сырья была выбрана кора сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), ввиду широкой распространенности хвойных лесов в регионах Сибири [5]. Кору сушили, измельчали и готовили следующие образцы. Образец 1 получили путем отбора фракции 1-2 мм, пропущенной через сита. Образец 2 получили путем механической активации в шаровой и планетарной мельницах. Образец 3 подвергли активацией путем «парового взрыва», т.е. парового автогидролиза.

Для выделения экстрактивных веществ коры использовался метод последовательной экстракции растворителями с возрастающей полярностью, который был успешно апробирован авторами работ [6, 7] на различных видах древесной коры.

Образцы коры экстрагировали гексаном в аппарате Сокслета при 65-70°C в течение 8-24 часов. Данные интервалы времени экстракции позволили собрать более подробную информацию для последующей оптимизации процесса и возможности его моделирования. После отгонки растворителя смолистые вещества гексанового экстракта подвергали омылению, растворяя в 100 мл 0,5 н спиртовом растворе едкого натрия при нагревании на водяной бане до 65-70°C в течение 1 ч. Для выделения  $\beta$ -ситостерина полученная смесь разбавили водой в 4 раза и экстрагировали гексаном в делительной воронке. Гексановую фракцию объединяли и сушили над сульфатом натрия, отгоняли растворитель, фракцию сушили до постоянного веса. Водную фракцию нейтрализовали до слабокислой среды разбавленной соляной кислотой, далее обрабатывали так же, как и гексановую. Гексановую фракцию делили на две части путем вымораживания на смолистую и твердую. Анализ фракций методом хромато-масс-спектрометрии

проводили с использованием хроматографа (Agilent 7000A GS/MS). Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке. Идентификацию веществ проводили в автоматическом режиме методом сравнения экспериментальных масс-спектров с эталонными из существующей базы данных. При исследовании зависимости выходов веществ было выявлено влияние процессов мехактивации и условий взрывного гидролиза на кору сосны.

Из остатка коры после экстракции гексаном извлекали дубильные вещества более полярным растворителем – этанолом в течение 8 часов при температуре 80-85°C, затем дважды промывали водой в течение 30 минут при температуре 60°C и гидромодуле 20 при постоянном перемешивании. Анализ состава дубильных веществ проводили с использованием методов высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для экстрактивных веществ, полученных экстракцией этанолом, также было проведено изучение влияния подготовки сырья, которое показало значительное повышение выходов при активации сырья.

После удаления из коры сосны смолистых и дубильных веществ производилась обработка остатка коры 1% раствором ортофосфорной кислоты, в течение 1 часа при температуре 80°C. Для выделения пектинов раствор фильтровали на воронке Бюхнера, осаждали изопропиловым спиртом, вновь фильтровали, промывали дважды изопропиловым спиртом, сушили до постоянного веса, определяли вязкость с помощью вискозиметра Оствальда, регистрировали ИК-спектр на приборе ИК-Фурье (Vector 22) для определения уронидной составляющей, в матрице KBr. Элементный анализ проводили на элементном анализаторе (HCNS-O EA 1112 Flash). Исследована зависимость выходов пектинов от мехактивации.

В работе осуществлена экспериментальная и математическая оптимизация процессов, заложенных в основу технологии комплексной переработки коры сосны.

Данная работа предлагает подход к решению проблемы комплексной переработки сосновых кородревесных отходов, основанный на интеграции экстракционных методов извлечения наиболее ценных органических веществ из основных компонентов растительной биомассы с использованием «зеленых» растворителей и активирующих воздействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 19-43-240011.

#### Литература

1. P. Krasutsky, Birch Bark Research and Development. *Natural product reports*, 2007, **23**, p. 919-42.
2. B. Li, et al. Preparation and Characterization of Bark-derived Phenol Formaldehyde Foams. *RSC Adv.* 2016, **6**.
3. K. Tai, et al. Effect of  $\beta$ -sitosterol on the curcumin-loaded liposomes: Vesicle characteristics, physicochemical stability, in vitro release and bioavailability. *Food Chemistry* 2019, **293**, p. 92-102.
4. L. Liang Wusigale, Y. Luo Casein and pectin: Structures, interactions, and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 2020.
5. J. Urban, et al. Canopy transpiration of a *Larix sibirica* and *Pinus sylvestris* forest in Central Siberia. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2019, **271**, p. 64-72.
6. И. П. Дейнеко, Л. П. Белов Исследование химического состава коры сосны *Химия растительного сырья*, 2007, **1**, p. 19-24.
7. Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова *Химические продукты из древесной коры* 2012.



## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕДЕЛЫ УСТОЙЧИВОСТИ БИНАРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ «Pd-Ru/СИБУНИТ», «Ru-Pt/СИБУНИТ» В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Иост К.Н., Борисов В.А., Темерев В.Л., Суловикин Ю.В.,  
Тренихин М.В., Шляпин Д.А.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Каталитические системы, содержащие в качестве активных компонентов одновременно два металла, относящихся к платиновой группе, продолжают вызывать повышенный интерес. По литературным данным известно, что в результате синергического эффекта наблюдается увеличение активности и повышение термической стабильности таких биметаллических катализаторов, что характерно, например, для Pd-Pt систем в парциальном окислении спиртовых групп и гидрировании N-O связи. Однако взаимное влияние двух активных компонентов зависит от способа приготовления катализатора, условия нанесения металлов и последующих обработок, и от реакции, в которой проводят испытания катализатора [1].

Такие биметаллические системы, как Pd-Ru/C проявляют более высокую активность и селективность в жидкофазном гидрировании бензальдегида до бензилового спирта, по сравнению с их однокомпонентными аналогами при сопоставимом общем содержании активного компонента [2]. Для процесса каталитического гидрохлорирования, как перспективной технологии очистки сточных вод, содержащих высокотоксичные хлорорганические соединения, предложены двухкомпонентные системы Pd-Pt на основе активных углей, для которых наблюдается значительно более высокая активность и стабильность, чем для монометаллического катализатора Pd/C [3]. Процессы обезвреживания летучих органических хлорсодержащих соединений также проводят на биметаллическом катализаторе Pd-Pt/C [4]. Высокую реакционную способность демонстрируют Pt-Ru/C также в реакции гидрирования ацетона до изопропанола [5]. В качестве электрокатализаторов Pt-Ru/C проявляют высокую активность в окислении метанола [6, 7, 8].

Известно, что введение второго активного компонента, позволяет снизить стоимость разработанных биметаллических систем [2, 4, 8]. Вместе с тем эффективное использование платиновых металлов при приготовлении катализаторов заключается в повышении их дисперсности, благодаря использованию носителей с большой площадью поверхности [8]. Углеродные носители, имеющие такие преимущества, как механическая прочность, химическая инертность, высокая удельная поверхность, развитая система пор [2, 7, 4], обеспечивают получение частиц металла с необходимой морфологией и распределением частиц по размерам. Углеродные носители, воздействуя на электронное состояние нанесенных металлов, также влияют на их каталитические свойства [2, 7].

Однако известно, что углеродный материал с высокой площадью поверхности и неупорядоченной структурой при температурах выше 300 - 400°C в восстановительной среде в результате взаимодействия с активированным на металлических частицах водородом подвержен метанированию [9]. Поэтому цель работы состоит в определении термической стабильности биметаллических каталитических систем «Pt-Pd/Сибунит, Pd-Ru/Сибунит, Ru-Pt/Сибунит» в атмосфере водорода при повышенных температурах.

Были приготовлены две серии биметаллических катализаторов (0.5%Ru↔1%Pt, 0.5%Ru↔0.5%Pd 1%Pt↔0.5%Pd) нанесенные на исходный и прокаленный Сибунит при 1900°C в атмосфере азота в течение 30 мин.

Эксперименты проводили на установке оборудованной U-образным кварцевым реактором, передвижной печью, хроматографом с поликапиллярной колонкой и ПИД детектором, позволяющими проводить экспресс-анализ отходящих газов на метан циклически каждые 15 секунд. Загрузка образца в реактор составляла 0,2 г.

По полученным кривым образования метана на протяжении эксперимента были рассчитаны количества углерода, пошедшего на образование метана.

Была изучена динамика образования метана, установлены температуры начала метанирования углеродного носителя, показано влияние предварительного прокаливания Сибунита на термическую устойчивость полученных биметаллических образцов, определены температурные пределы устойчивости бинарных каталитических систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450096-8).

#### Литература

1. А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов, *РХЖ* 2006, Т. 50, № 4 С. 140-153.
2. R. M. Mironenko, O. B. Belskaya, T. I. Gulyaeva, M. V. Trenikhin, A. I. Nizovskii, A. V. Kalinkin, V. I. Bukhtiyarov, A. V. Lavrenov, V. A. Likholobov, *Catalysis Today* 2017, **279**, 2–9.
3. E. Diaz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2016, **181**, 429–435.
4. M. Martin-Martinez, L. M. Gómez-Sainero, J. Bedia, A. Arevalo-Bastante, J.J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2016, **184**, 55–63.
5. Zhao Yang, Wenhan Chen, Jinbao Zheng, Zhiqing Yang, Nuowei Zhang, Chuan-Jian Zhong, Bing Hui Chen, *Journal of Catalysis* 2018, **363**, 52–62.
6. M. Selim Gogenli, Ays Bayrakceken Yurtcan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, V. **43**, Issue **23**, 10698-10709.
7. V. Rao, P. A. Simonov, E. R. Savinova, G. V. Plaksin, S. V. Cherepanova, G. N. Kryukova, U. Stimming, *Journal of Power Sources* 2005, **145**, 178–187.
8. Yuexia Li, Liping Zhenga, Shijun Liaoa, Jianhuang Zeng, *Journal of Power Sources* 2011, **196**, 10570–10575.
9. P. J. Goethe, R. T. Yang, *Journal of Catalysis* 1986, **101**, 342-351.
10. Hye-Ran Cho, John R. Regalbuto, *Catalysis Today* 2015, **246**, 143–153.
11. J. Shen, R. W.J. Scott, R. E. Hayes, N. Semagina, *Applied Catalysis A: General* 2015, **502**, 350–360.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BEA

*Калашиников И.М.<sup>1,2</sup>, Белопухов Е.А.<sup>1</sup>, Смоликов М.Д.<sup>1</sup>, Тренихин М.В.<sup>1</sup>, Паукитис Е.А.<sup>3</sup>, Бельй А.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

Процесс гидроизомеризации бензолсодержащей бензиновой фракции (БСФ) является относительно новым и не получил внедрения на нефтеперерабатывающих предприятиях. Однако актуальность данного процесса за последние 10 лет сильно выросла.

Дело в том, что в начале прошлого десятилетия в России, как и во многих других странах, появился ряд экологических требований, предъявляемых к товарному бензину. Одно из таких требований это содержание бензола не более 1 % об. Одним из способов снижения бензола в товарном бензине и является процесс гидроизомеризации БСФ.

Катализаторы гидроизомеризации представляют из себя бифункциональные системы. За протекание стадий гидрирования и дегидрирования в процессе гидроизомеризации отвечают нанесенные на поверхность бифункциональных катализаторов дисперсные частицы платины, реже палладия. Для протекания превращения ЦГ в МЦП и n-алканов в алканы разветвленного строения необходим кислотный компонент. В качестве источников кислотных центров как правило используются микро-мезопористые системы на основе различных цеолитов.

В предыдущих работах нашего коллектива авторов [1, 2] оптимизирован состав катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций на основе цеолита BEA, показавший достаточную активность и высокую селективность по целевым продуктам. Целью настоящей работы является исследования мест локализации платины и ее зарядового состояния.

Нанесение металлов проводили с использованием в качестве предшественников раствор платинохлористоводородной кислоты H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и раствор хлорид тетрааммина (аммиаката) платины [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>.

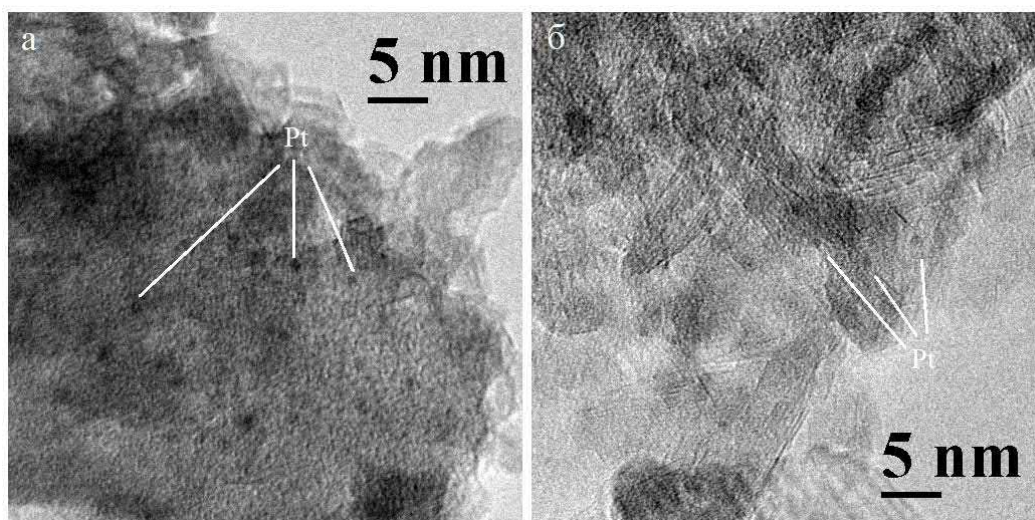
Прямое наблюдение структуры композитных носителей и мест локализации на них платины проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL Co., Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и пространственным разрешением по решетке 0,14 нм. В качестве подложки для исследуемых образцов применяли медные сетки, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий. Образцы диспергировали ультразвуком и напыляли на подложку.

Для исследования зарядового состояния платины использовали адсорбцию СО при давлении 10 торр. СО подавали при 28 °С, с последовательным подъемом до 290 °С. ИК-спектры регистрировали на Фурье спектрометре Shimadzu 8300. Спектры представлены после обработки в программном пакете Origin.

На рисунке 1 представлены снимки ПЭМ высокого разрешения, на которых отмечены частицы платины, адсорбированные на различных компонентах носителя, в зависимости от используемого предшественника. На обоих образцах наблюдается ярко

выраженные крупные агломераты кристаллов цеолита ВЕА окруженные агрегатами оксида алюминия преимущественно пластинчатой формы.

Как видно из рисунка, при нанесении платины из аммиаката частицы платины закрепляются преимущественно на цеолите, в то время как при использовании для пропитки гексахлорплатиновой кислоты локализация частиц платины происходит в основном на поверхности кристаллов оксида алюминия. Эти результаты так же подтверждаются изображениями, полученными в режиме элементного картирования.



**Рис. 1.** Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения образцов, платина на которые нанесена из: (а)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и (б)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Методом ИК спектроскопии показано, что при нанесении платины из раствора  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  металл находится как в восстановленной форме  $\text{Pt}^0$ , так и в заряженном состоянии  $\text{P}^{\delta+}$ . При нанесении платины из раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  металл на носителе находится преимущественно в восстановленном состоянии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

#### Литература

1. Е. А. Belopukhov et al., *Catalysis in Industry* 2017, **1** (9), 48–53.
2. Е. А. Belopukhov, et al., *Russian Journal of Applied Chemistry* 2017, **12** (90), 1931–1938.

## МЕТАТЕЗИС ОЛЕФИНОВ НА НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

*Княжева О.А., Бакланова О.Н., Булучевский Е.А., Арбузов А.Б., Тренихин М.В.,  
Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Лавренов А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Метатезис олефинов является одной из перспективных каталитических реакций для процессов получения линейных олефинов и полимеров. Реакция метатезиса представляет собой процесс обмена алкилдиеновыми фрагментами между молекулами непредельных углеводородов в результате одновременного разрыва исходных и образования новых двойных углерод-углеродных связей. Среди изученных к настоящему времени катализаторов метатезиса наибольшей активностью обладают соединения молибдена, вольфрама и рения, нанесенные на различные носители, такие как  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , цеолиты.

Традиционным способом приготовления алюмо-молибденовых катализаторов является метод пропитки носителя водным раствором гексамолибдата аммония (ГМА). Альтернативными способами синтеза молибденсодержащих катализаторов являются золь-гель метод, метод газофазного осаждения и метод термического диспергирования. В последнее время все большее применение для приготовления катализаторов находит метод механической активации (МА), в результате которого увеличивается дисперсность катализаторов и, как следствие, их активность.

В докладе представлены результаты изучения состава и морфологии алюмо-молибденовых (Al-Mo) и алюмо-никель-молибденовых (Al-Ni-Mo) катализаторов, полученных методом МА смеси гидроксида алюминия  $\text{AlOOH}$  (ГА), гептамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ГМА) и гидрокарбоната никеля  $\text{NiCO}_3\cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ГКН), и проведена оценка каталитических свойств синтезированных образцов в реакции метатезиса пропилена.

Синтез катализаторов проводили методом МА смеси ГМА, ГКН и ГА в планетарной мельнице АГО-2 (Россия). В качестве мелющих тел использовали шары диаметром 8.8 мм при ускорении мелющих тел 30 g и времени 15 мин. После МА образцы катализаторов были высушены и прокалены на воздухе при 120 и 550 °С.

Состав и морфология катализаторов были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), инфракрасной спектроскопии (ИКС), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).

Испытания катализаторов в реакции метатезиса пропилена проводили на проточной установке при 200 °С, атмосферном давлении и массовой скорости подачи  $\text{C}_3\text{H}_6$  1 ч<sup>-1</sup>. Состав продуктов определяли в режиме on-line с использованием газового хроматографа Цвет-500.

Методом МА были синтезированы три образца катализатора при различном мольном отношении: обр. 1 – Al:Mo = 1:0,83; обр. 2 – Al:Ni:Mo = 1:0,27:0,65; обр. 3 – Al:Ni:Mo = 1:0,60:0,40.

По данным РФА в образце 1 присутствуют рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Можно предположить, что в процессе МА смеси ГА и ГМА происходит деполимеризация ГМА и интеркаляция продуктов деполимеризации в пространство

между пакетами ГА с образованием гетерополисоединения молибдена состава  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ , при прокаливании которого образуется  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Дифрактограмма образца 2 содержит рефлексы двух фаз:  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta\text{-NiMoO}_4$  в количестве 32 и 68 % соответственно. Необходимо отметить, что  $\beta\text{-NiMoO}_4$  находится в виде нестехиометрического молибдата никеля, стабилизированного NiO и устойчивого при комнатной температуре. Увеличение содержания никеля в составе образца 3 приводит к тому, что количество  $\beta\text{-NiMoO}_4$  возрастает до 94 %.

Методами ИКС и ЭСДО установлено, что в активном компоненте Al-Mo катализатора присутствуют изолированные молибдат-ионы, а в активном компоненте Al-Ni-Mo катализаторов образуются как мономерные, так и олигомерные молибдатные структуры  $\text{MoO}_x$ .

Результаты испытаний катализаторов в модельной реакции метатезиса пропилена представлены на рис. 1.

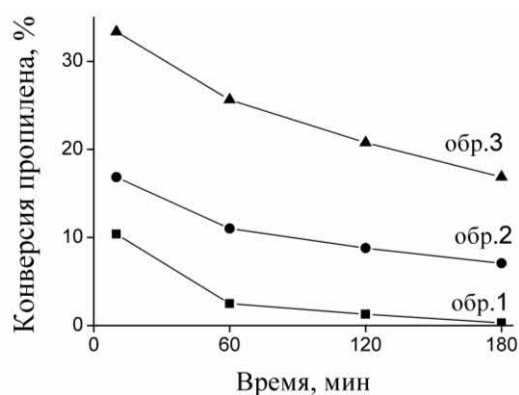


Рис. 1. Зависимость конверсии пропилена от времени работы катализаторов Al-Mo и Al-Ni-Mo, полученных методом МА

Низкую конверсию пропилена на обр.1 можно объяснить присутствием в его составе молибдата алюминия, не проявляющего активности в реакции метатезиса олефинов. Рост каталитической активности образцов 2 и 3 связан с увеличением количества изолированных олигомерных молибдатных структур ( $N_{\text{Mo-O-Mo}}$ ) в составе молибдата никеля. Наблюдаемое снижение каталитической активности образца 3 по сравнению с образцом 2 может быть обусловлено увеличением степени полимеризации соединений  $\text{MoO}_x$  (от 1.48 до 1.86), т.е. образованием полимерных молибдатных структур, активность которых в реакциях метатезиса снижена.

Для всех образцов основными продуктами превращения пропилена являются этилен и бутены. Введение никеля в состав катализаторов способствует повышению доли целевых продуктов от 69.5 до 81.7-94.6 мас. %. Кроме целевых продуктов образуются алкены  $\text{C}_{5+}$ . Для образца 1 это связано с протеканием побочной реакции димеризации пропилена с образованием углеводородов  $\text{C}_{6=}$ , доля которых достигает 22.4 мас. %. Наряду с олигомеризацией также протекают процессы метатезиса пропилена и образующихся углеводородов, в результате которых появляются продукты с нечетным количеством атомов углерода.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ Mn-Zr КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ

*Коновалова В.П.<sup>1,2</sup>, Булавченко О.А.<sup>1,2</sup>, Афонасенко Т.Н.<sup>3</sup>, Сигаева С.С.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

В настоящий момент актуальной является задача создания катализаторов полного окисления, являющихся альтернативой дорогостоящим катализаторам на основе благородных металлов. Катализаторы, содержащие переходные металлы, имеют низкую стоимость и большую устойчивость. Перспективными являются Mn-Zr катализаторы, благодаря многообразию степеней окисления Mn и ёмкости кристаллической решётки по кислороду.

Mn-Zr катализаторы с соотношением Mn:Zr = 1:4 были получены методами соосаждения, пропитки и вакуумной пропитки при температурах от 400 до 800°C. Структурные и микроструктурные свойства данных образцов были изучены методами РФА, XANES, EXAFS, БЭТ и ПЭМ.

Для катализаторов, полученных методом соосаждения, характерно образование твёрдого раствора со структурой флюорита с замещением катионных позиций атомами Mn. Также это подтверждается данными ПЭМ и EDX анализа. При увеличении температуры синтеза наблюдается рост параметра решётки, что может быть связано с выходом атомов Mn из структуры флюорита и образованием новых фаз в образце. При 800 °C образуется несколько кристаллических фаз: кубический ZrO<sub>2</sub>, моноклинный ZrO<sub>2</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Была измерена каталитическая активность образцов в реакции окисления СО. Данная серия образцов имеет пик каталитической активности при температуре 700 °C, что может быть обусловлено образованием твёрдого раствора на основе структуры ZrO<sub>2</sub>.

Катализаторы, полученные методами пропитки и вакуумной пропитки, существенно отличаются от образцов, полученных соосаждением. Во-первых, по фазовому составу, так как они представляют собой смесь следующих кристаллических фаз: ZrO<sub>2</sub> моноклинный, ZrO<sub>2</sub> тетрагональный и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Во-вторых, каталитическая активность данных образцов в реакции окисления СО не имеет выраженного максимума и в целом значительно ниже. Данные ПЭМ и EDX свидетельствуют о разделении ZrO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>. Образование твёрдого раствора в данной серии образцов не наблюдается.

Таким образом, наибольшая каталитическая активность в реакции окисления СО наблюдается у оксида, полученного при 700 °C методом соосаждения с образованием твёрдого раствора. В образцах, полученных методами пропитки и вакуумной пропитки, твёрдый раствор не формируется, и их каталитическая активность значительно ниже.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543012.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

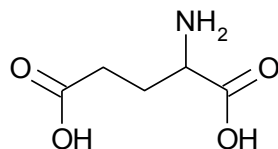
*Корниенко Н.В., Пьянова Л.Г.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Одним из основных способов регулирования физико-химических, сорбционных, биологических свойств углеродных материалов является модифицирование их поверхности биологически активными веществами различной природы (аминокислоты, белки, полимеры и т.д.) [1-4]. Закрепление на поверхности углеродных сорбентов аминокислот с их последующей поликонденсацией является перспективным способом модифицирования с целью разработки углеродных сорбентов комплексного действия (детоксикационного, антибактериального, антиоксидантного). Выбор аминокислоты с определенными свойствами позволяет целенаправленно изменять сорбционную активность, селективность углеродных сорбентов, а также придавать материалам детоксикационные, антибактериальные, антиоксидантные и др. свойства [5-6]. Таким образом, исследования, направленные на разработку углеродных сорбентов комплексного действия, модифицированных продуктами поликонденсации аминокислот, являются актуальными.

Объект исследования – мезопористый углеродный сорбент (удельная площадь поверхности по методу БЭТ - 345 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – 0,366 см<sup>3</sup>/г). В качестве модификатора выбрана глутаминовая кислота (2-аминопентандиовая кислота) – алифатическая α-аминокислота (рис.1). Молекулярная масса 147,13 г/моль. Представляет собой бесцветные кристаллы плохо растворимые в воде и этаноле. В растворе проявляет преимущественно кислотные свойства: рКа=2,19; 4,25; 9,67; рI=3,08 [7].

Глутаминовая кислота и ее нетоксичные и биоразлагаемые полимеры благодаря своим свойствам находят широкое применение в медицине [7-12]. На основе глутаминовой кислоты и ее производных разработаны препараты с анальгетическими, иммунокорректирующими, антиоксидантными, гепатопротекторными детоксикационными и др. свойствами (композиции фенотропил-глутаминовая кислота (РГПУ-158), «Глутаргин», «Элтацин») [13-15].



*Рис. 1.* Глутаминовая кислота

Модифицирование исследуемого образца глутаминовой кислотой проводили методом высокотемпературной поликонденсации мономера на поверхности углеродного сорбента. В процессе синтеза варьировали соотношение сорбент/раствор глутаминовой кислоты и продолжительность процесса при установленной температуре поликонденсации 190°C и периодическом перемешивании. Полученный углеродный



сорбент, модифицированный глутаминовой кислотой, далее подвергался отмывке дистиллированной водой от мономеров, не вступивших в реакцию и сушке [16-18].

Комплексом физико-химических методов (низкотемпературная адсорбция азота, термический анализ, ИК-спектроскопия, титриметрический метод Н.Р. Воеhm) изучены свойства исследуемых образцов. Установлено влияние параметров процесса модифицирования (соотношение сорбент/модификатор, продолжительность поликонденсации) на физико-химические свойства модифицированных углеродных сорбентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

#### Литература

1. H. R. Kalthor, A. Yahyazadeh, *Col. and Sur.. B: Bio.* 2019, **176**, 471.
2. W. Zhou, W. Zhuang, L. Ge et al., *J. of Coll. and Int. Sc.* 2019, **546**, 211.
3. C. Wang, G. Yang, Y. Jiang, *Physica E* 2017, **85**, 7.
4. O. N. Bakalinskaya, N. M. Koval, N. T. Kartel, *Ukr. Khim. Zhur.* 2000, **66**, 38.
5. E. Jeong, M. J. Jung, S. H. Cho et al., *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Asp.* 2011, **377**, 243.
6. D. Xu, M. Liu, Q. Zhang et al., *Mat. Sc. and Eng. C* 2018, **91**, 496.
7. М. Н. Курбат, *Нейрохимия* 2009, **26**, 202.
8. В. М. Берестовицкая., О. С. Васильева, Е. С. Остроглядов и др., *Изв. рос. гос. пед. унив.* 2004, **4**, 160.
9. S. H. Pagire, E. Lee, H. S. Pagire et al., *Bio. & Med. Chem. Let.* 2018, **28**, 529.
10. N. R. Lee, T. H. Go, S. M. Lee et al., *Sau. J. of Bio. Sci.* 2014, **21**, 153.
11. A. Ogunleye, A. Bhat, V. U. Irorere et al., *Microbiology* 2015, **161**, 1.
12. D. Kim, Q. V. Le, Y. B. Kim et al., *Act. Phar. Sin. B* 2019, **9**, 565.
13. Н. Б. Губергриц, Е. А. Крылова, А. И. Руденко, Ю. А. Гайдар, *КТЖ* 2019, **2**, 38.
14. И. Н. Тюренков, М. А. Самогруева, Н. Н. Гражданцева и др., *Биомедицина* 2011, **3**, 63.
15. Р. М. Заславская, Э. А. Щербань, М. М. Тейблум и др., *Науч. Вед.* 2012, **4**, 85.
16. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков и др., *Успехи химии*, 1965, **34**, 777.
17. F. Sanda, T. Fujiyama, T. Endo, *J of Pol. Sci. Par. A Pol. Chem.* 2001, **39**, 732.
18. O. V. Maslova, O. V. Senko, E. N. Efremenko, *Rus. Chem. Bul.*, 2018, **67**, 614.

# СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕПРЕРЫВНЫМ ПУЧКОМ ИОНОВ АРГОНА

*Корусенко П.М.<sup>1,2</sup>, Несов С.Н.<sup>1,2</sup>, Болотов В.В.<sup>1,3</sup>, Поворознюк С.Н.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Омский научный центр СО РАН, пр. К. Маркса, 15, Омск, Россия*

<sup>2</sup>*Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, Россия*

<sup>3</sup>*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск, Россия*

Разработка новых материалов, способных хранить и преобразовывать энергию для применения в качестве электродов электрохимических конденсаторов, называемых также суперконденсаторами, является актуальным направлением современного материаловедения. Материалы на основе углерода (например, активированный уголь, углеродные нанотрубки (УНТ), графен и др.) имеют высокие физико-химические и электрические характеристики и привлекают внимание в качестве электродных материалов суперконденсаторов [1]. При этом высокий интерес исследователей направлен на разработку подходов по применению многостенных УНТ (МУНТ) в качестве активного материала электродов суперконденсаторов. Это связано с тем, что МУНТ обладают высокой прочностью, узким распределением размеров в нанометровом диапазоне, высокой удельной площадью поверхности, низким удельным сопротивлением. Кроме этого мезопористая сеть, образованная переплетением нанотрубок, позволяет ионам из электролита легко диффундировать в глубь материала, повышая электрохимические характеристики суперконденсатора. Поскольку МУНТ характеризуются высокой упругостью, электроды на их основе могут легко приспособляться к объемным изменениям во время заряда и разряда, что резко улучшает стабильность материала [2].

Важным отличием суперконденсаторов от конденсаторов является протекание фарадеевских редокс-процессов во время зарядки и разрядки. Данные процессы приводят к повышению удельной емкости суперконденсатора. Дополнительная удельная емкость называется псевдоемкостью. В [3,4] было показано, что псевдоемкость электродов из МУНТ может быть вызвана участием в редокс-процессах функциональных кислород- и азотсодержащих групп на их поверхности, а также частицами катализатора роста углеродных нанотрубок. При этом вклад псевдоемкости в общую удельную емкость может достигать 20-35% в зависимости от количества центров протекания окислительно-восстановительных реакций.

В данной работе проведено исследование структуры и электрохимических свойств электродов на основе азотсодержащих МУНТ (N-МУНТ), облученных пучком ионов аргона при различных параметрах и условиях воздействия. Электрохимические свойства электродов исследованы в режиме циклической вольтамперометрии при различной скорости развертки потенциала в кислотном электролите H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С целью определения вклада псевдоемкости в общую удельную емкость электродов проведен сравнительный анализ электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов на основе исходных и облученных N-МУНТ.

Синтез N-МУНТ осуществлялся с применением метода CVD с использованием в качестве углеродного прекурсора ацетонитрила. В качестве катализатора роста N-МУНТ использовался порошок никеля, полученный путем разложения оксалата никеля (NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) на кварцевой подложке. Температура при синтезе N-МУНТ составляла 800° С.

Облучение N-МУНТ выполнено на установке КОМПОЗИТ с применением непрерывного пучка ионов аргона с варьированием средней энергии ионов от 5 до 15 кэВ и флюенса от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

Формирование электродов для осуществления электрохимических измерений проводилось с использованием суспензии, приготовленной на основе смеси N-МУНТ (90 % масс.) и поливинилденфторида (10 % масс.) с добавлением органического растворителя (NMP). Полученная суспензия наносилась тонким слоем на стеклянные подложки и сушилась при температуре 70° С в течение 24 часов на воздухе.

Исследования локальной атомной и электронной структуры исходных и облученных МУНТ методом XANES проводилось с использованием оборудования Российско-Германской лаборатории (RGL-PES) электронного накопительного кольца BESSY II (Берлин, Германия).

Измерение электрохимических характеристик электродов проводилось методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостате ELINS 20PX с использованием трех-электродной электрохимической ячейки. Противозэлектродом служила пластина из чистой Pt, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. В качестве электролита использовался одномолярный водный раствор серной кислоты. Измерения проводились при скоростях развертки потенциала 5, 10, 20, 40, 80 и 120 мВ/с в диапазоне напряжений от 0 до 1 В.

Показано, что облучение N-МУНТ ионами аргона приводит к значительным искажениям кристаллической структуры sp<sup>2</sup>-углерода, частичной аморфизации стенок N-МУНТ, а также окислению углеродных трубок за счет образования точечных и объемных дефектов и закрепления на них кислородсодержащих групп различного состава.

Исследование электрохимических характеристик методом ЦВА показало, что удельная емкость электрода из облученных N-МУНТ при скоростях развертки потенциала 5 мВ/с составляет 29 Ф/г, тогда как значение удельной емкости исходных N-МУНТ составляет 20 Ф/г. Более высокое значение удельной емкости облученных N-МУНТ связано с повышением удельной площади поверхности за счет формирования структурных дефектов, а также высоким вкладом псевдоемкости из-за протекания фарадеевских процессов с участием структурных дефектов, функциональных кислородсодержащих и азотсодержащих групп на поверхности нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-843.2019.8.

#### Литература

1. H. Lee, B.-J. Kim, S.-J. Kim, Y.-K. Park, S.-C. Jung, *Int. J. Mol. Sci.* 2018, **19**, 3830.
2. H. Pan, J. Li, Y. P. Feng, *Nanoscale Res Lett.* 2010; **5**, 654.
3. K. M. Popov, V. E. Arkhipov, A. G. Kurenya, E. O. Fedorovskaya<sup>1</sup>, K. A. Kovalenko, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, *Phys. Status Solidi B* 2016, **253**, 2406.
4. E. V. Lobiak, L. G. Bulusheva, E. O. Fedorovskaya, Y. V. Shubin, P. E. Plyusnin, P. Lonchambon, B. V. Senkovskiy, Z. R. Ismagilov, Em. Flahaut, A. V. Okotrub, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017, **8**, 2669.

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОГЕЛЕЙ

*Кохановская О.А.<sup>1</sup>, Пьянова Л.Г.<sup>1</sup>, Лихолобов В.А.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

*<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Технический углерод (ТУ) представляет собой гидрофобный материал, использующийся, главным образом, как наполнитель полимерных композитов различной природы. Наполненные ТУ композиты на основе водонерастворимых полимеров (резины) применяются в основном в шинной промышленности [1-3], а композиты на основе водорастворимых полимеров (криогели) – для укрепления низкотемпературных грунтов и пород при строительстве гидротехнических сооружений, поскольку они имеют лучшее сцепление с грунтовой породой, не размываются при закачке в скважины, позволяя снижать коэффициент фильтрации воды по сравнению с традиционными цементными составами в 150 раз [4].

Известно, что модифицированный технический углерод, содержащий на поверхности гетероатомные функциональные группы, способствующие усилению связывания полимерных молекул с частицами ТУ, улучшает износостойкость, прочность, виброакустические и газобарьерные свойства резин [1-3], а также упруго-прочностные свойства криогелей, гораздо сильнее, чем промышленно выпускаемый немодифицированный ТУ [5].

Существует широкий комплекс способов модификации технического углерода с целью изменения химии его поверхности и структуры, однако особый интерес представляет собой обработка ТУ озон-содержащими газами, поскольку озон обладает высокой реакционной способностью, а при своём превращении не образует побочных продуктов. В данной работе осуществлён синтез и приведены результаты исследования физико-химических свойств и структуры окисленного технического углерода, перспективного для создания высокоупругих наполненных криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС).

В наших экспериментах в качестве исходного углеродного материала был взят образец печного технического углерода марки N339, выпускаемый предприятием ООО «Омсктехуглерод» по техническим требованиям стандарта ASTM 1765-06. Целевой модифицированный (окисленный) технический углерод (УМ) получали, следуя методике [6], путём газификации исходного ТУ в потоке углекислого газа при температуре 900 °С до величины обгара (потери веса) 20% с последующим окислением газифицированного ТУ озон-кислородной смесью с концентрацией озона в смеси 50 г/м<sup>3</sup> при температуре +5 °С в течение 45 минут.

Электронно-микроскопические исследования показали, что структура УМ является турбостратной, близкой к структуре исходного ТУ, однако кривизна углеродных слоев УМ становится большей, а протяженность кристаллитов,  $L_a$ , - меньшей.

Текстурные характеристики УМ ( $S_{NSA}$ ,  $S_{STSA}$ ,  $V_{пор}$ ,  $V_{микро}$ ) оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота, содержание кислорода определяли на элементном анализаторе CHNSO, содержание карбоксильных (КГ) и фенольных (ФГ) групп - методом Бёма. Результаты исследований показали, что образец УМ является

сильно окисленным пористым углеродом, имеет площадь поверхности и объем пор примерно в 5 раз выше, а содержание кислорода в 22 раза выше, чем исходный ТУ (табл.1).

**Таблица 1.** - Физико-химические свойства исходного и модифицированного технического углерода

Образец	$S_{NSA}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{STSA}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	О, вес. %	рН в.с.	С(КГ), мг-экв/г	С(ФГ), мг-экв/г
N339	91	86	0,208	0,003	0,84	8,3	0,02	0,03
УМ	482	124	1,027	0,157	18,8	2,0	1,22	0,95

Криогели, содержащие ТУ и УМ, изготавливали по стандартной методике [5], модуль упругости криогелей оценивали методом одноосного сжатия. Результаты измерений показали, что криогель, наполненный УМ имел модуль упругости 83кПа, а исходным ТУ - 41кПа, что свидетельствует о целесообразности использования полученного модифицированного технического углерода как наполнителя криогелей на основе ПВС, применяющихся при строительстве гидротехнических сооружений, расположенных в условиях Крайнего Севера.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

#### Литература

1. J. A. Belmont, J. M. Funt, *Kautsch. und Gummi. Kunstst* 1991, **12** (44), 1135.
2. А. С. Лыкин, *Вопросы практической технологии изготовления шин* 2009, **5**, 9.
3. А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев, *Технология эластомерных материалов* 2005, 508 с.
4. В. И. Лозинский, Л. Г. Дамшкалн, И. Н. Курочкин, И. И. Курочкин, *Коллоидный журнал* 2008, **2** (70), 21.
5. О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова, Л.К. Алтунина, В.А. Лихолобов, *Каучук и резина* 2013, **3**, 60.
6. Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская, В. А. Лихолобов, *Перспективные материалы* 2014, **8**, 68.

## **IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМОМЕДНОЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ XANES И EXAFS**

*Кремнева А.М.<sup>1</sup>, Федоров А.В.<sup>1</sup>, Сараев А.А.<sup>1</sup>, Тригуб А.Л.<sup>2</sup>, Мурзин В.Ю.<sup>3</sup>, Каичев В.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*DESY, 22607, Notkestraße 85, Гамбург, Германия*

Процесс сжигания с предварительной газификацией твердых топлив позволяет эффективно перерабатывать низкосортные виды твердого топлива, такие как бурый уголь, торф, а также различные промышленные отходы (осадки очистных сооружений, отходы деревообработки и т.п.). Газификация осуществляется путем пиролиза и частичного окисления углерода, содержащегося в твердом топливе, при высокой температуре с использованием контролируемого количества окислителя, в качестве которого может быть воздух, чистый кислород либо водяной пар. При газификации образуется водород, углеводороды, вода, азот, а также большое количество окислов углерода. Последующее окисление продуктов газификации с использованием катализаторов повышает эффективность процесса сжигания топлива и снижает количество выбросов вредных веществ в атмосферу. Дополнительные преимущества можно получить при сжигании продуктов газификации в кипящем слое катализатора. Процесс происходит при температурах 300-700°C, что существенно ниже температур, используемых при некаталитическом сжигании органического сырья (1200-1600°C) [1].

Для процессов окисления в кипящем слое катализатора традиционно применяют алюмомеднохромовые оксидные катализаторы. Однако их использование приводит к выбросам токсичных хромсодержащих соединений. Композитные катализаторы с активным компонентом на основе оксидов железа и меди являются наиболее перспективными, поскольку не содержат в своем составе дорогих, токсичных компонентов, что делает такие катализаторы привлекательными с точки зрения производства и экологии. Недавно было показано [2], что алюмомедножелезные (AlCuFe) катализаторы демонстрируют высокую активность и селективность в каталитическом окислении монооксида углерода, который является основным продуктом газификации твердых топлив. Более того, наноконпозиты на основе оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают высокой механической прочностью и стойкостью к истиранию, что позволяет увеличивать срок службы катализатора и использовать их в установках с кипящим слоем катализатора. Известно, что варьирование соотношения компонент катализатора наряду с изменением фазового состава может приводить к изменениям локальной структуры атомов активного компонента, что в свою очередь может влиять на активность катализатора [3]. Каталитическая активность в окислении СО наноконпозитных катализаторов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> немонотонно зависит от содержания в них оксида алюминия. Максимальную активность демонстрируют катализаторы содержащие приблизительно 18 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Добавление оксида меди к алюмомедножелезным катализаторам существенно увеличивает активность - температура достижения 50% конверсии СО, например, снижается на 70-100°C. Катализатор оптимального состава (17% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% CuO и 78% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) был предметом дальнейших исследований. Для улучшения каталитических характеристик AlCuFe катализаторов необходимо исследовать их в условиях реакции.

Целью данной работы было исследование структуры и химического состава композитных катализаторов на основе оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных путем прокаливания солей нитратов при 700°C, с помощью методов спектроскопии

рентгеновского поглощения (XANES/EXAFS) в реакционных условиях. XANES позволяет определять химическое состояние элементов в объеме катализатора непосредственно в реакционных условиях. Метод EXAFS дает возможность определять структуру локального окружения атомов меди и железа даже при концентрациях исследуемого элемента порядка нескольких атомных процентов. Отличительной особенностью методов XANES/EXAFS является возможность их применения для анализа химического состояния и строения наночастиц и аморфных фаз. Рентгеновские спектры поглощения *in situ* XANES/EXAFS К-краев меди и железа были получены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (Москва, Россия) и на станциях P64/P65 Advanced XAS Немецкого Электронного Синхротрона накопительного кольца PETRA III (Гамбург, Германия). Спектры рентгеновского поглощения были получены в потоке чистого СО и смеси СО: О<sub>2</sub> = 2: 1 при атмосферном давлении в диапазоне температур от 20 до 600°С.

В соответствии с анализом спектров XANES К-края Cu и Fe исходного композитного AlCuFe катализатора, медь находится в состоянии Cu<sup>2+</sup> в двух фазах: CuO (25%) и CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (75%), железо находится в состоянии Fe<sup>3+</sup> в составе оксида железа со структурой гематита α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По данным *in situ* XANES/EXAFS в потоке СО установлено, что восстановление меди с Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>1+</sup> и Cu<sup>0</sup> начинается при температуре около 200°С; при 600°С медь находится преимущественно в металлическом состоянии. Восстановление железа начинается при температуре около 400°С, при 600°С около 20% железа находится в металлическом состоянии. В смеси СО:О<sub>2</sub> = 2:1 восстановление меди с Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>1+</sup> начинается при температуре около 400°С, при этом следует подчеркнуть, что меди в металлическом состоянии не наблюдается. Более того, даже при 600°С примерно 50% меди находится в состоянии Cu<sup>1+</sup>. В то же время катионы Fe<sup>3+</sup> только частично восстанавливаются до Fe<sup>2+</sup> при 600°С. Таким образом, в присутствии кислорода происходит реокисление частично восстановленных катионов меди и железа. Последующее увеличение парциального давления О<sub>2</sub> в реакционной смеси приводит к уменьшению доли атомов меди в состоянии Cu<sup>1+</sup> при 600°С в то время как степень окисления железа остается без изменения. То есть температура начала восстановления смещается в область высоких температур.

Таким образом, использование методов *in situ* XANES/EXAFS позволило определить химическое состояние меди и железа в процессе восстановления AlCuFe катализатора в реакционных условиях. Полученные данные позволяют предположить, что окисление СО в присутствии композитных AlCuFe катализаторов происходит по окислительно-восстановительному механизму – СО адсорбируется на поверхности CuO, затем реагирует с решеточным кислородом с образованием СО<sub>2</sub> и кислородной вакансии Cu<sup>1+</sup>-□. Последующая адсорбция кислорода приводит к заполнению вакансий и окислению Cu<sup>1+</sup> до Cu<sup>2+</sup>. Окисление СО на оксиде железа происходит с существенно меньшей скоростью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 17-73-20157.

#### Литература

1. A. D. Simonov, N. A. Yazykov, P. I. Vedyakin, G. A. Lavrov, V. N. Parmon, *Catalysis Today*, 2000, **60**, 139.
2. A. V. Fedorov, A. M. Tsapina, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, G. V. Odegova, D. Yu. Ermakov, Y. V. Zubavichus, V. A. Yakovlev, V. V. Kaichev, *Catalysis Letters*, 2018, **148**, 3715.
3. O. A. Bulavchenko, Z. S. Vinokurov, A. A. Saraev, A. M. Tsapina, A. L. Trigub, E. Y. Gerasimov, A. Y. Gladky, A. V. Fedorov, V. A. Yakovlev, V. V. Kaichev, *Inorganic Chemistry*, 2019, **58**, 4842.

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5 С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

*Куватова Р.З., Травкина О.С., Кутенов Б.И.*

*Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, Уфа, Россия*

Широкие возможности разработки новых высокоэффективных катализаторов для различных процессов нефтепереработки и нефтехимии появились в последние годы в связи с освоением синтеза цеолита типа MFI (ZSM-5). Его применение наиболее перспективно в процессах каталитического крекинга нефтяных фракций, алкилирования ароматических углеводородов, ароматизации газообразных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, гидродепарафинизации масел, получения моторных топлив из метанола [1,2].

Большинство описанных в литературе способов приготовления пентасилсодержащих катализаторов [3-7] предусматривает синтез высокодисперсного цеолита ZSM-5 в требуемых катион-декатионированных формах и последующую формовку в смеси со связующим материалом в гранулы. В качестве связующего материала используют, главным образом, гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при термообработке переходит в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Присутствие связующего вещества в гранулированных цеолитсодержащих катализаторах приводит к снижению механической прочности и концентрации каталитически активных центров, кроме того, связующее вещество может катализировать протекание побочных реакций.

В последние годы в литературе начали появляться публикации, посвященные синтезам гранулированных цеолитов высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой [8-10]. В таких цеолитах после декатионирования концентрация кислотных центров выше на 15-20%, а механическая прочность в 1,5-2,0 раза выше, чем в гранулированных цеолитах со связующим.

Сведения о доступных и перспективных для промышленной реализации способов синтеза гранулированных материалов на основе цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой в литературе отсутствуют.

Таким образом, создание таких материалов на основе цеолита ZSM-5 является важной и актуальной задачей, что и явилось целью данной работы.

В результате проведенных исследований предложен способ синтеза гранулированного цеолита ZSM-5 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности ~100% с использованием в качестве темплата *n*-бутанола. Способ включает стадии смешения порошкообразного цеолита ZSM-5 и аморфного алюмосиликата, увлажнения смеси водой и механической грануляции, сушки и кристаллизации полученных гранул в реакционной смеси состава: (2,0-2,2)Na<sub>2</sub>O · (2,1-2,3)R · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (70-80)SiO<sub>2</sub> · (444-540)H<sub>2</sub>O (где R - темплат).

С помощью методов химического и рентгеноструктурного анализа, адсорбционных измерений, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, ВМУ ЯМР <sup>27</sup>Al определены химический и фазовый составы, характеристики пористой структуры, а также морфология гранулированных цеолитов ZSM-5 со степенью кристалличности ~100%.

Показано, что пористая структура гранулированного цеолита ZSM-5 сформирована не только из микропор, но и из мезо- и макропор. Удельная поверхность составляет 295 м<sup>2</sup>/г, а объемы микро-, мезо- и макропор - 0.12, 0.19 и 0.31 см<sup>3</sup>/г, соответственно.



Определены условия ионообменных обработок гранулированного цеолита ZSM-5. Установлено, что при повышении степени обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{H}^+$  увеличиваются значения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды и бензола из-за увеличения объема микропор.

На примере модельной реакции димеризации  $\alpha$ -метилстирола показано, что гранулированный цеолит ZSM-5 в H-форме высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой представляет собой перспективную каталитическую систему.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-60009)

#### Литература

1. Я. И. Исаков, *Нефтехимия* 1998, **6**, 404.
2. Пат. РФ №2460715.
3. Pat. US № 6596662.
4. Pat. US № 6747182.
5. Pat. US № 7109141.
6. Пат. РФ № 2256640.
7. Пат. РФ № 2265482.
8. М. Л. Павлов, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, *Катализ в промышленности* 2011, **4**, 42.
9. O. S. Travkina, M. R. Agliullin, N. A. Filippova, et al. *RSC Advances* 2017, **7**, 32581.
10. O. S. Travkina, M. R. Agliullin, R. Z. Kuvatova et al. *Journal of Porous Materials* 2019, **4**, 995.

# ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА VASP

*Ложииков В.Е., Борзилов В.О., Мамонова М.В., Прудников П.В.*

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск, Россия*

Особенности поведения мультислойных магнитных структур приобрели большое технологическое значение в области устройств магнитной памяти. Первопринципный подход широко используются для расчета некоторых характеристик твердых тел [1] и мультислойных магнитных структур [2]. Основным преимуществом первопринципного подхода является независимость от экспериментальных данных. В отличие от полуэмпирических методов, нет необходимости в калибровке или подгонке параметров. Таким образом, первопринципные методы также могут быть использованы для расчета характеристик перспективных систем, то есть для прогнозирования свойств материалов, которые еще не были разработаны. В основном используются пакеты, которые могут выполнять первопринципные вычисления: VASP [3–5], Quantum Espresso [6], ABINIT [7], Wien2K [8].

Мы рассчитали энергию и магнитные характеристики мультислойных магнитных нано структур Fe/Cu(111)/Fe и Co/Cu(100)/Co. Главная идея флуктуационно-диссипативной теоремы (DFT) [3] это рассмотреть электронную плотность  $n(r)$  вместо полных волновых функций многих тел  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ . Чтобы обеспечить возможность расчета магнитных свойств, энергия системы записывается в виде функционала не только от плотности электронов  $n(r)$ , но и от плотности намагниченности  $m(r)$ , см. формулу (1). Волновые функции Кона-Шэма заменяются двухкомпонентными волновыми функциями Паули, способными представлять, как плотность электронов, так и плотность намагниченности. Индекс  $v$  здесь обозначает спиновые состояния.

$$n(r) = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right| \Psi \right\rangle, \quad m(r) = \sum_{v=1}^N \Psi_v^*(r) \sigma \Psi_v(r) \quad (1)$$

Из вариационного принципа получены уравнения Кона-Шэма:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff} + \sigma \cdot B_{xc}(r) - \varepsilon_v \right\} \Psi_v(r) = 0, \quad B_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r), m(r)]}{\partial m(r)} \quad (2)$$

где  $B_{xc}$  - эффективное магнитное поле, возникающее из обменно-корреляционной энергии.

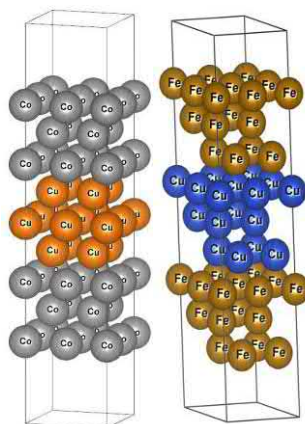
Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности, состоит в том, что точные аналитические выражения для обменных и корреляционных функционалов известны только для частного случая газа свободных электронов. Тем не менее существующие аппроксимации позволяют рассчитывать ряд физических величин с достаточной точностью.

В этой работе мы использовали приближения GGA (обобщенные градиентные приближения) в терминах Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) [9]:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \varepsilon[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla n_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla n_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3)$$

Суть метода проекционной расширенной волны (PAW) заключается в преобразовании псевдоволновых функций, полученных методом псевдопотенциала, в волновые функции всех электронов, тем самым восстанавливая информацию, потерянную при рассмотрении псевдоволновых функций. Количество компонентов плоской волны ограничено энергией отсечки. Для описания первой зоны Бриллюэна

мы использовали стандартный метод Monkhorst – Pack с параметром K-points, характеризующим регулярную сетку в k-пространстве [10].



**Рис. 1.** Визуализация мультислойных наноструктур Co/Cu/Co и Fe/Cu/Fe

В данной работе мы использовали программный комплекс VASP для первопринципных вычислений энергии и магнитных характеристик для пленок железа и кобальта на медной подложке с использованием PAW метода. Были рассчитаны значения полной энергии в конфигурации с сонаправленными спинами, общий магнитный момент и магнитные моменты атомов Co и Fe. Мы исследовали систему, состоящую из медного слоя и адсорбированной с двух сторон пленке железа толщиной в три моноатомных слоя. Мультислойная структура моделировалась с использованием периодической 2x2 36-атомной суперячейки с постоянной решетки  $a = 3.6367$  (5) Å. Для системы Fe/Cu вычисления полной энергии проводились для ферромагнитной и двух различных антиферромагнитных конфигураций.

#### Литература

1. M. Weck, R. Fink, H. Ringsdorf, *Langmuir* 1997, **13**, 3515.
2. А. А. Иванов, В. В. Петров, *Журн. Физ. Химии* 2002, **12**, 85.
3. K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman, et al, *Science* 2016, **351**, aad3000.
4. R. A. Kondrashov, M. V. Mamonova, E. S. Povorozhuk, V. V. Prudnikov, *Lobachevskii Journal of Mathematics* 2017, **38**, 940–943.
5. G. Kresse, J Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169.
6. G. Kresse, M. Marsman, J Furthmüller, *VASP THE GUIDE* 2015.
7. V. Stegailov, V. Vecher, In: Voevodin, V., Sobolev, S.: (eds) *Supercomputing RuSCDays 2017. Communications in Computer and Information Science* 2017, **793**.
8. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2009, **21**, 395502.
9. X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, *Comput. Phys. Commun* 2009, **180**, 2582.
10. K. Schwarz, P. Blaha, *Computational Materials Science* 2003, **28**, 259–273.
11. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865.
12. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 1976, **13**, 5188.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ ИЗ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

*Милордов Д.В., Абилова Г.Р., Миронов Н.А., Якубов М.Р.*

*Институт органический и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное  
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,  
ул. Академика Арбузова, 8, Казань, Татарстан, Россия*

Тяжелое нефтяное сырье характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, в которых концентрируются гетероатомы, а также металлы, в первую очередь ванадий и никель. Основная часть ванадия и никеля находятся в нефти в виде металлопорфириновых комплексов, которые представлены в нефти шестью основными типам (этио, ДФЭП, ди-ДФЭП, родо-этио, родо-ДФЭП, родо-ди-ДФЭП). Высокое содержание металлопорфириновых комплексов ванадия и никеля приводит к различным проблемам при переработке тяжелого нефтяного сырья. Ванадий и никель в сырье деактивируют катализаторы крекинга, а образуемый при сжигании оксид ванадия (V) вызывает коррозию оборудования. Для снижения концентрации ванадия и никеля в тяжелом нефтяном сырье используется деасфальтизация легкими насыщенными углеводородами. В качестве побочного продукта образуется асфальтено-смолистый концентрат, содержащий в своем составе значительную долю ванадия и никеля исходного тяжелого нефтяного сырья. В этом случае остаток деасфальтизации можно рассматривать как источник получения концентратов природных ванадил- и никельпорфиринов, которые могут быть рассмотрены в качестве различных функциональных материалов, обладающих фотофизическими или каталитическими свойствами. Высокий интерес исследователей к данному классу соединений привел к появлению большого числа работ, посвященных совершенствованию методов извлечения и очистки порфиринов из нефтяного сырья [1]. Также способность нефтяных ванадилпорфиринов к агрегации с асфальтенами может использоваться для решения проблем, связанных с добычей и транспортировкой нефтяного сырья. Так, одной из проблем является выпадение асфальтенов при смешении различных нефтей или при изменении термобарических условий. Важнейшим параметром асфальтенов является растворимость, которая влияет на процессы их агрегирования и осаждения. Нефтяные металлопорфирины, в зависимости от своего состава, могут увеличивать или уменьшать растворимость и способность асфальтенов к агрегированию, однако до настоящего времени этот вопрос остается предметом исследования.

Целью данной работы являлось выявление особенностей состава ванадилпорфиринов асфальтенов и смол в тяжелом нефтяном сырье, а также изучение их влияния на растворимость и агрегацию асфальтенов. Для этого были получены чистые нефтяные ванадилпорфирины из асфальтенов и смол при помощи разработанного нами подхода [2, 3], основанного на адсорбционно-хроматографическом разделении с помощью силикагеля и сульфокатионита. Состав ванадилпорфиринов смол и асфальтенов был изучен при помощи масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлено, что при фракционировании нефти на смолы и асфальтены не происходит существенного перераспределения типов ванадилпорфиринов. Так, в смолах зафиксировано незначительное снижение количества ДФЭП ванадилпорфиринов с увеличением содержания этио- и рода-типа. Отсутствие концентрирования определенных типов ванадилпорфиринов в смолах или асфальтенах в процессе их

выделения возможно связано с высокой способностью ванадилпорфиринов к агрегированию с асфальтенами, что нивелирует влияние их различного состава. Для исследования растворимости асфальтенов в системе растворитель/осадитель использовалась оптическая спектрометрия в кинетическом режиме. Установлено влияние ванадилпорфиринов в различных условиях на процессы осаждения асфальтенов в нефтяных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00103).

#### Литература

1. N. A. Mironov, D. V. Milordov, G. R. Abilova, S. G. Yakubova, M.R. Yakubov, *Pet. Chem.* 2019, **59**, 1077.
2. Н. А. Миронов, К. О. Синяшин, Г. Р. Абилова, Э. Г. Тазеева, Д. В. Милордов, С. Г. Якубова, Д. Н. Борисов, П. И. Грязнов, Ю. Ю. Борисова, М. Р. Якубов, *Известия Академии наук. Серия химическая* 2017, **8**, 1450.
3. M. R. Yakubov, G. R. Abilova, K. O. Sinyashin, D.V. Milordov, E. G. Tazeeva, S. G. Yakubova, D. N. Borisov, P. I. Gryaznov, N. A. Mironov, Yu. Yu Borisova, *Energy Fuels* 2016, **11**, 8997.

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ НЕФТЯНЫМИ АСФАЛЬТЕНАМИ И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

*Минзагирова А.М.<sup>1,2</sup>, Гильманова А.Р.<sup>1,2</sup>, Борисова Ю.Ю.<sup>1</sup>,  
Борисов Д.Н.<sup>1</sup>, Галиханов М.Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Лобачевского, 2/31, Казань, Россия*

<sup>2</sup> *Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. Карла Маркса, 68, Казань, Россия*

Тяжелые нефти и промышленные нефтяные остатки в повышенных количествах содержат асфальтены - высокомолекулярные поликонденсированные гетероатомные соединения, которые осложняют процессы добычи и переработки нефти. В тоже время, благодаря структурным особенностям они могут быть использованы для получения большого количества ценных материалов (ионообменных и композиционных полимерных материалов, катализаторов и т.п.).

Проведенные нами ранее исследования [1] композиций ПЭНД с асфальтенами показали, что введение наполнителя в количестве до 4% в полиэтиленовую матрицу не приводит к существенным изменениям физико-механических свойств, а по некоторым показателям происходит улучшение (предел текучести и снижение вязкости). Кроме того, асфальтены эффективно ингибирует термоокислительную деструкцию полиэтилена, что делает возможным использование композиций без введения промышленных термостабилизаторов.

Однако, для асфальтенов существует пороговая концентрация, превышение которой приводит к образованию мелких агломератов, являющимися источниками напряжения композиционных материалов [2]. Введение в состав асфальтенов функциональных групп может способствовать улучшению их распределения в полимерной матрице и позволит увеличить степень наполнения полимера, не ухудшая физико-механических свойств получаемых композиционных материалов.

Функционализация асфальтенов возможна при воздействии сильных кислот (серной, азотной и т.п.). По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, взаимодействие серной кислоты с асфальтенами, растворенными в бензоле в течение 4 часов, приводит к образованию не только сульфокислотных групп, но и гидроксильных и карбоксильных групп. При этом происходит увеличение конденсированности молекул, но средняя молекулярная масса по данным МАЛДИ меняется незначительно (с 1827 Да до 1701 Да).

Продолжая исследования в этом направлении, мы проанализировали свойства композиций ЛПЭВД (сополимер с 1-гексеном и 1-бутеном) с асфальтенами, выделенным из гудрона и их функционализированными производными (S-асфальтены). Для всех композиций с ЛПЭВД наблюдается увеличение прочности  $\sigma_r$ , а для показателя  $\varepsilon$  (относительное удлинение при разрыве) только для композиций с немодифицированными асфальтенами (табл.1). Повышение предела текучести при растяжении  $\sigma_T$  наблюдается только для композиции с 7,5% масс. сульфированными асфальтенами, для всех остальных композиций значения показателя несколько занижено. Значительные изменения наблюдаются для показателя текучести расплава (ПТР) для композиций с S-асфальтенами при степени наполнения 2,5 и 5,0% масс.

Таблица 1. Физико-механические свойства ЛПЭВД и композиций

Показатель	ЛПЭВД	ЛПЭВД + асфальтены, % масс			ЛПЭВД + S-асфальтены, % масс		
		2,5	5	7,5	2,5	5	7,5
$\sigma_p$ , МПа	10,2	15,5	17,1	17,1	14,4	14,3	13,7
$\varepsilon$ , %	582,4	582,7	637,6	687,1	537,4	559,6	497,5
$\sigma_t$ , МПа	7,6	7,3	7,2	6,9	7,5	7,5	7,9
ПТР, г/10 мин	1,89	1,91	1,73	1,7	1,51	1,21	1,7

Проведено электретирование композиций ЛПЭВД с помощью метода коронного разряда, в основе которого лежит перенос носителей заряда из области электрического разряда в воздушном зазоре на поверхность диэлектрика и фиксирование их на энергетических поверхностных и объемных ловушках. Считается, что ловушками могут выступать химически активные примеси, специфические поверхностные дефекты, вызванные процессами окисления, адсорбированные молекулы, различия в порядке расположения молекул на поверхности и в объеме [3]. Ловушками также могут служить граница раздела фаз, для которой характерны более плотная упаковка полимерных цепей, заторможенность молекулярной подвижности, а также наличие энергетически более глубоких ловушек для носителей заряда по сравнению с полимерной матрицей за пределами граничного слоя.

Обнаружено, что композиции наполненные сульфированными асфальтенами отличаются способностью накапливать и сохранять заряд, особенно при степени наполнения 7,5% масс. (рис.1).

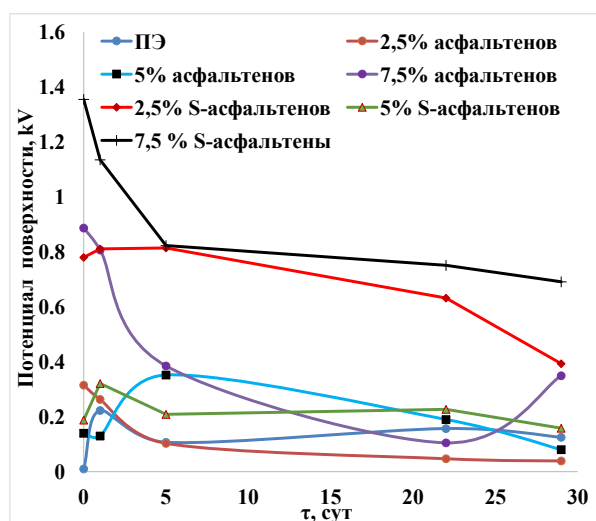


Рис. 1. Временная зависимость потенциала поверхности полимерных композиций

Отмеченные особенности композиций с функционализированными асфальтенами благоприятны для создания новых высокостабильных электретных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Литература

1. Y. Borisova, A. Minzagirova, A. Gilmanova, A. M. Galikhanov, D. Borisov, *Civ. Eng. J.* 2019, **12**, 2554.
2. M. Siddiqui, H. Redhwi, M. Younas, S. Hussain, D. Achilias, *Petrol Sci Technol.* 2018, **11**, 756.
3. V. Kestelman, L. Pinchuk, V. Goldade. *Springer Science & Business Media*, 2013.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВ

*Мусин Л.И., Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Нагорнова О.А., Борисов Д.Н.*

*ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Лобачевского 2/31, Казань, Россия*

Сульфокатиониты представляют собой большой класс органических соединений на основе полимерной или углеродной матрицы. Они находят широкое применение в качестве ионообменных материалов, адсорбентов тяжелых металлов, а также катализаторов разнообразных химических процессов [1-3]. В промышленности сульфокатиониты получают, как правило, суспензионной сополимеризацией мономерных сульфокислот с соответствующими мономерными спейсерами для придания им заданных характеристик, например, химической и термодинамической стабильности, твердости, высокой скоростью ионного обмена и т. д.

Асфальтены являются наиболее высокомолекулярными компонентами нефти и представляют большой интерес в качестве основы для получения сульфокатионитов из-за наличия поликонденсированного ароматического ядра, способного вступать в реакции электрофильного замещения.

Самым простым способом получения сульфокислот является методика прямого сульфирования ароматических соединений серной кислотой. Из литературных данных [4] известно, что, уже начиная с нафталина направление реакции сульфирования зависит от температуры. При температуре порядка 80-120°C реакция электрофильного замещения подчиняется кинетическому контролю с присоединением сульфогруппы в  $\alpha$ -положение. Повышение температуры до 160 °C приводит к образованию более термодинамически стабильного продукта с наличием сульфокислотной группы в  $\beta$ -положении. Дальнейшее повышение температуры приводит к побочной реакции десульфирования.

Изучен процесс прямого сульфирования асфальтенов серной кислотой и смесью серной кислоты и олеума в различных временных и температурных интервалах. Для каждого продукта определена полная статическая обменная емкость (ПСОЕ), характеризующая каталитическую активность.

Для исследования структурно-группового состава сульфокатионитов использовали метод ИК-спектроскопии с расчетом спектральных коэффициентов, позволяющие оценить изменения в структуре углеродного скелета и в функциональных группах асфальтенов. Методом MALDI-TOF масс-спектрометрии установлен факт уменьшения молекулярной массы сульфированных асфальтенов по сравнению с исходными. Полученные данные свидетельствуют, что помимо реакции сульфирования происходят побочные конкурирующие процессы: окисление, с образованием карбоксильных групп, десульфирование, десульфуризация, конденсация. Дополнительным подтверждением протекания этих реакций являются данные элементного анализа, показывающие изменение процентного содержания углерода по отношению к водороду, а также процентного содержания серы и кислорода к углероду.

Сульфокатиониты с наибольшим значением ПСОЕ исследованы в качестве гетерогенных кислотных катализаторов для реакций ацетализации спиртов, образования оснований Шиффа. Показано сохранение высокой каталитической активности даже при трехкратном цикле использования. Помимо этих реакций сульфокатиониты на основе асфальтенов могут найти применение и в других кислотно-



катализируемых реакциях, таких как реакция Кабачника-Филдса, альдольно-кетоновая конденсация и др.

Таким образом, получены гетерогенные сильнокислотные катализаторы на основе асфальтенов, обладающие высокой каталитической активностью, которая сохраняется при многократном использовании. Подобные сульфокатиониты могут найти достаточно широкое применение в промышленности, учитывая одностадийность процесса их получения и доступность исходного нефтяного сырья, потенциал применения которого недостаточно раскрыт.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

#### Литература

1. L. Konwar, P. Mäki-Arvela, J-P. Mikkola, *Chem. Review* 2019, **119**, 11576.
2. M. R. Yakubov, P. I. Gryaznov, G. R. Abilova, S. G. Yakubova, V. T. Ivanov, D. V. Milordov, N. A. Mironov, *Ind. J. Sci. and Tech.* 2015, **8**, 1.
3. И. О. Воронин, Т. Н. Нестерова, Б. С. Стрельчик, Е. А. Журавский, *Кинетика и катализ*, 2014, **55**, 723.
4. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.

## **Ni КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ, ДЛЯ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ**

*НищакOVA А.Д.<sup>1</sup>, Булушев Д.А.<sup>1,2,3</sup>, Трубина С.В.<sup>1</sup>, Асанов И.П.<sup>1,3</sup>, Стонкус О.А.<sup>2,3</sup>,  
Ищенко А.В.<sup>2</sup>, Булушева Л.Г.<sup>1,3</sup>*

*<sup>1</sup>Институт неорганической химии СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, Россия*

*<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

*<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

Водород представляет собой экологически чистое сырьё, однако его использованию препятствуют трудности, связанные с хранением и транспортировкой. В связи с этим производство водорода из различных органических соединений является перспективным. Из многообразия вариантов может быть выбрана муравьиная кислота, которая содержит 4,4 масс% водорода и может быть получена путём переработки биомассы или гидрированием CO<sub>2</sub> [1]. Также, данная кислота относительно легко разлагается до водорода и диоксида углерода в присутствии катализаторов.

Носители для катализаторов существенно влияют на их активность. Пористые углеродные материалы могут быть подходящими для использования в качестве носителей, так как обладают химической, термической и механической стабильностью, высокой площадью поверхности, которую можно модифицировать. Также они относительно дешевы и легки в обращении. В качестве активной фазы для катализаторов широко используется палладий, но его высокая цена становится причиной поиска более дешевых, но не менее эффективных аналогов.

Объектом нашего исследования был синтез азотсодержащих пористых углеродных носителей для никеля, активного в реакции получения водорода из муравьиной кислоты. Эти носители были синтезированы путем разложения паров ацетонитрила на темплатных частицах Fe@CaCO<sub>3</sub>/CaO методом CVD в инертной атмосфере при различных температурах (700, 800 и 900 °C). Значения удельной поверхности образцов уменьшались с ростом температуры синтеза от 866 до 407 м<sup>2</sup>/г. Исследование электронного состояния азота в полученных материалах было проведено с использованием РФЭС и выявило четыре формы: «пиридиновую» (398,3 эВ), «пиррольную» (399,9 эВ), «графитовую» (401 эВ) и «окисленную» (402,5 эВ). При этом общее количество азота в образцах оставалось примерно на одном уровне 4,6-5,2 ат% и содержание пиридиновой формы фактически не изменялось.

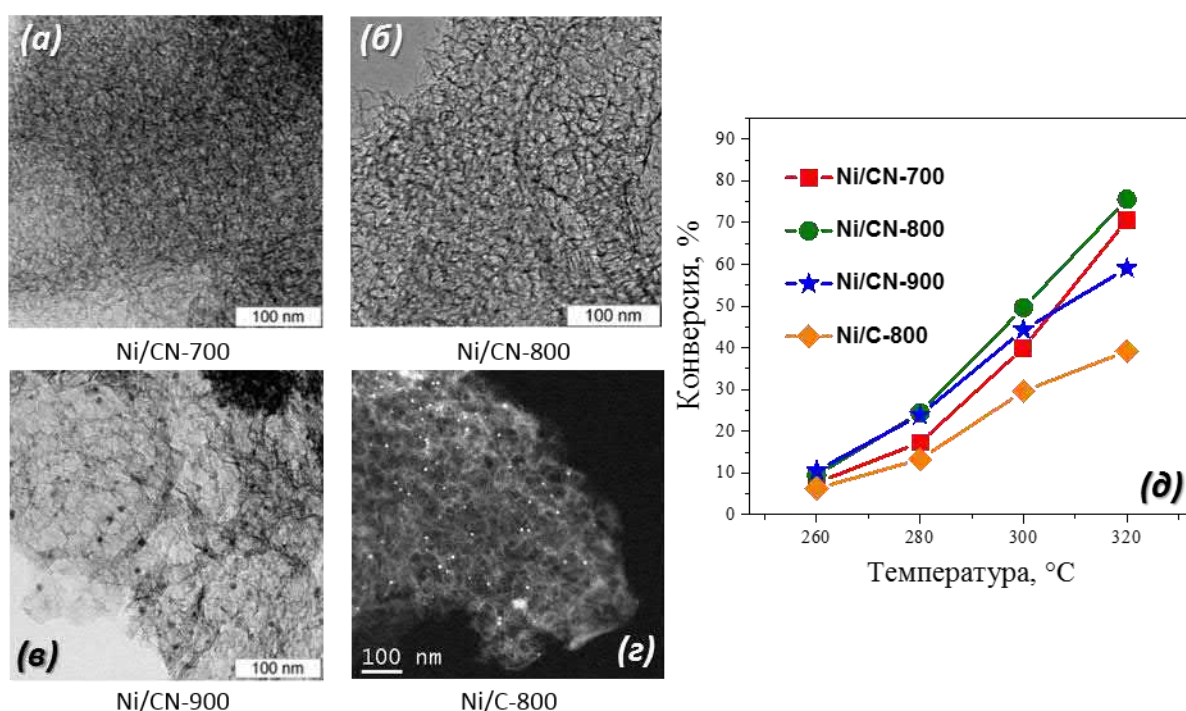
Никель в количестве 1 масс% был нанесён на поверхность синтезированных носителей методом пропитки ацетатом никеля с последующим восстановлением в потоке 2.5% HCOOH/Ar при 350 °C перед каждым опытом. Эта же самая смесь использовалась для проведения реакции. Методика экспериментов описана ранее [2].

Были синтезированы три катализатора с азотом (Ni/CN-700, Ni/CN-800 и Ni/CN-900) и один катализатор без азота (Ni/C-800) для сравнения. Носитель для него был получен путем осаждения паров этанола по методике, аналогичной описанной выше. По данным ПЭМ (Рис.1а-г), средний размер частиц в образце Ni/CN-900 составляет 5.5 нм, а в образце Ni/C-800 – 3.9 нм. В остальных образцах фактически не удавалось обнаружить частицы никеля, что указывает на то, что он находится в форме отдельных атомов или кластеров, состоящих из нескольких атомов металла. Метод EXAFS подтвердил присутствие никеля в атомарной форме, стабилизированной несколькими

азотными центрами носителя. Наличие полосы Ni  $2p_{3/2}$  в спектрах РФЭС при 855,3-855,5 эВ находилось в согласии с этими данными. В катализаторе без азота природа никелевых центров другая, так как представлены в основном центры никеля, связанные с кислородом.

На рис. 1д показана зависимость конверсии муравьиной кислоты от температуры проведения реакции. Видно, что допированные азотом катализаторы имеют близкую активность, которая выше в 1.5-2 раза активности Ni/C-800 образца без азота.

Из полученных в настоящей работе и литературных [2,3] данных сделан вывод, что в образцах с азотом атомы никеля связаны с пиридиновыми центрами азота и являются активными центрами реакции. Поскольку содержание пиридиновой формы азота не зависело от температуры синтеза, и она находилась на поверхности в избытке, активность допированных азотом катализаторов была близкой. Активность Ni катализатора без азота в реакции была ниже, что обусловлено другой природой никелевых центров.



**Рис.1.** а-г) ПЭМ изображения никелевых катализаторов, д) Конверсия муравьиной кислоты на никелевых катализаторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-00016).

#### Литература

1. D. A. Bulushev, J. R. H. Ross, *ChemSusChem* 2018, **11**, 821.
2. A. D. Nishchakova, D. A. Bulushev, O. A. Stonkus, I. P. Asanov, A. V. Ishchenko, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, *Energies* 2019, **12**, 4111.
3. M. Zacharska, L. G. Bulusheva, A. S. Lisitsyn, S. Beloshapkin, Y. Guo, A. L. Chuvilin, E. V. Shlyakhova, O. Y. Podyacheva, J. J. Leahy, A. V. Okotrub, D. A. Bulushev, *ChemSusChem* 2017, **10**, 720.

# ОТРАБОТКА УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАКУУМНОГО РОТАЦИОННОГО ИСПАРИТЕЛЯ

*Огурцова Д.Н., Пьянова Л.Г.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

В настоящее время на организм человека влияют неблагоприятные экологические факторы. Они приводят к избыточному накоплению токсичных соединений и свободных радикалов. Последние способны разрушать клетки и вызывать различные заболевания (онкологические, гнойно-септические и др.) [1].

Особый интерес в современной медицине представляют углеродные сорбенты, позволяющие одновременно выводить токсины и защищать клетки от действия активных форм кислорода, хлора и азота. Актуальным направлением является модифицирование углеродных сорбентов биологически активными веществами [2]. Такой подход позволяет создать препараты с антиоксидантными, антибактериальными, детоксикационными свойствами [3]. В качестве модификатора выбрана гликолевая кислота, обладающая свойствами, полностью отвечающим требованиям медицины. Она нетоксична, биосовместима, благодаря наличию кислородсодержащих групп способна вступать в реакцию поликонденсации с образованием биоразлагаемых линейных олиго- и полиэфиров [4].

Модифицирование углеродного сорбента гликолевой кислотой проводили с использованием вакуумного ротационного испарителя. Применение данного оборудования позволяет интенсифицировать процессы массо- и теплообмена в реакционной среде, проводить одновременно дистилляцию воды и поликонденсацию гликолевой кислоты, что способствует сокращению продолжительности синтеза и увеличению выхода продукта [5].

Изучены физико-химические свойства полученных образцов. Методами низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США) и термического анализа (термоанализатор DTG-60H, SHIMADZU, Япония) осуществлялся контроль процесса модифицирования углеродного сорбента и определение количества нанесенного модификатора. Качественный состав поверхностных функциональных групп, исследуемых образцов изучали с помощью ИК спектроскопии (спектрометр IRPrestige-21, SHIMADZU, Япония).

Разработанный углеродный сорбент, модифицированный гликолевой кислотой, является перспективным материалом комплексного действия для применения в сорбционной терапии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

## Литература

1. В. Е. Новиков, О. С. Левченкова Е. В. Пожилова, *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии* 2014, **12**, 13.
2. Y. Qiu, Z. Wang, C. E. Owens et al., *Nanoscale* 2014, **6**, 11744.
3. R. S. Ribeiro, M. T. Silva, J. L. Figueiredo et al., *Carbon* 2013, **62**, 97.
4. С. А. Кедик и др., *Разработка и регистрация лекарственных средств* 2013, **2**, 18.
5. A. V. Yarkova, V. T. Novikov, V. N. Glotova, *Procedia Chemistry* 2015, **15**, 301.

## ВАРЬИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$

*Омаров Ш.О., Пахомов Н.А.*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, Россия*

Системы на основе  $ZrO_2$  широко исследуются и применяются как в процессах, требующих кислотных или бифункциональных свойств катализатора, развитой пористой структуры (алкилирование, олигомеризация, изомеризация), так и высокотемпературных процессах (дегидрирование, паровая конверсия), для которых важна термостабильность в жестких условиях процесса. Основным путем регулирования физико-химических свойств  $ZrO_2$ -содержащих катализаторов является введение второго компонента. В зависимости от его природы при схожих условиях синтеза можно: повысить кислотность поверхности, стабилизировать  $t-ZrO_2$  и повысить удельную поверхность ( $SO_4^{2-}$ ,  $WO_3$ ,  $V_2O_5$  и т.д.), либо повысить термостабильность за счет стабилизации фазового состава, но без существенного улучшения пористой структуры ( $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $CaO$  и т.д.). Проблема улучшения пористой структуры выделяется как одна из основных, препятствующих более широкому применению катализаторов на основе  $ZrO_2$ . Т.к. осаждение  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  является основным путем получения  $ZrO_2$  для последующего использования в каталитических системах, то изменение условий осаждения  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  является альтернативным вариантом регулирования свойств катализаторов на основе  $ZrO_2$  [1].

В рамках настоящей работы было исследовано влияние схема осаждения (кислотное, основное, совместное сливание) и температуры старения  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (комнатная температура и  $90^\circ C$ ). В качестве исходных компонентов использовались водные растворы  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (0,62 М раствор) и  $NH_4OH$  (6 М раствор). Свежеосажденный по каждой схеме осадок разделялся на две порции для состаривания при разных температурах на протяжении 6 ч. Полученные образцы  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  исследовались методами синхронного термического анализа и сорбции  $N_2$ . Для исследования  $ZrO_2$  гидратированный диоксид циркония термообработывались в ступенчатом режиме при конечной температуре  $500^\circ C$  (2 ч).  $ZrO_2$  изучался методами рентгенофазового анализа и сорбции  $N_2$ .

Исследование исходного  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  показало, что повышение температуры старения сильнее влияет на первичную пористую структуру, чем изменение режима осаждения. Изменения касаются: формы изотермы сорбции  $N_2$  и типа гистерезиса (появление выраженной петли гистерезиса типа H2(a) у образцов, полученных осаждением в основном и режиме совместного сливания); рост  $S_{уд}$  и объема пор на  $100-120 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,17-0,20 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

Диоксид циркония, предшественником которого являлись состаренные при  $90^\circ C$   $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , также характеризуется повышенными величинами удельной поверхности и объема пор (рисунок 1А, 1Б). Формы петель гистерезиса свидетельствуют, что для них свойственна более развитая мезопористая структура. Об этом также свидетельствуют более широкие распределения пор по размерам по сравнению с образцами, состаренными при комнатной температуре.

Фазовый состав диоксида циркония, полученного из состаренных при  $90^\circ C$   $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , характеризуется меньшей долей фазы  $t-ZrO_2$ , а также заметно меньшей окристаллизованностью и  $t-ZrO_2$ , и  $m-ZrO_2$  (рисунок 1Г).

Повышение температуры кристаллизации (рисунок 1В) и падение теплоты кристаллизации аморфного  $ZrO_2$  обуславливает уменьшение окристаллизованности полученного при  $500^\circ C$   $ZrO_2$ . Возможное остаточное количество аморфной фазы  $ZrO_2$  может также вносить вклад в развитие пористой структуры.

Таким образом показано, что за счет варьирования условий осаждения  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (осаждение в режиме приливания раствора соли к щелочи либо совместного сливания; повышенная температура старения) можно улучшить пористую получаемого  $ZrO_2$ . Полученный результат будет использован в дальнейшем при исследовании катализаторов кислотного и металл-нанесенного типа.

Сочетание подходов регулирования условий осаждения  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  и введения второго компонента может в дальнейшем позволить более гибко регулировать свойства  $ZrO_2$ -содержащих катализаторов за счет синергетического эффекта.

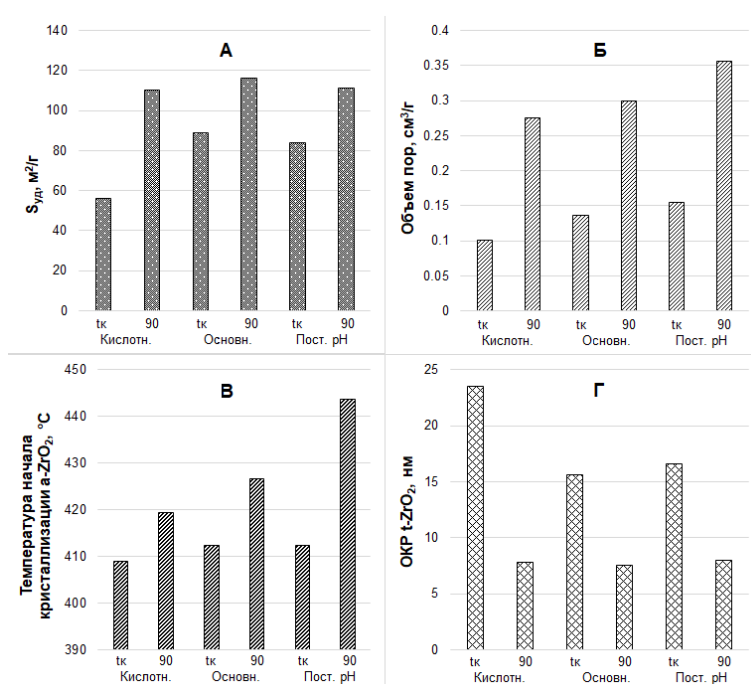


Рис. 1. Характеристики  $ZrO_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № 14.Z50.31.0013 от 19 марта 2014.

#### Литература

1. G. K. Chuah, S. Jaenicke, S. A. Cheong, K. S. Chan, *Appl. Catal. A* 1996, **145**, 267.

## МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-In/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И СТМ

Панафидин М.А.<sup>1,2</sup>, Бухтияров А.В.<sup>1,2</sup>, Просвирин И.П.<sup>1,2</sup>, Четырин И.А.<sup>1</sup>,  
Зубавичус Я.В.<sup>1,2</sup>, Стахеев А.Ю.<sup>3</sup>, Бухтияров В.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский проспект, 47, Москва, Россия

В настоящее время биметаллические наносистемы привлекают большое внимание исследователей в области гетерогенного катализа, поскольку проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов, таких, например, как синтез пероксида водорода, селективное гидрирование ацетилена в этилен.

Однако, несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению синергетических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, природа взаимного влияния компонентов может существенно отличаться и, как следствие, с трудом поддается обобщению. Тем не менее, большинство исследователей считает, что именно изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго компонента, так как соотношение компонентов биметаллической системы на поверхности сплава может значительно отличаться от объемного состава.

Это связано с тем, что химический состав и структура активных центров биметаллических систем могут существенно изменяться как под воздействием реакционной среды, так и при проведении предобработок катализаторов в различных газовых средах, что может приводить к обогащению поверхности наночастиц одним из компонентов при адсорбции или в условиях каталитической реакции. Такого рода сегрегационные эффекты, могут целенаправленно использоваться для «тонкой» настройки состава и морфологии поверхности и, соответственно, формирования активных центров различных типов в биметаллических катализаторах [1, 2]. Одним из путей повышения информативности и достоверности данных о структуре и химическом составе поверхности биметаллических наночастиц, полученных физико-химическими методами исследования, в зависимости от условий обработки, является использование модельных систем, в которых активный компонент нанесён на планарные атомарно-гладкие носители.

В данной работе серия биметаллических Pd-In/ВОПГ катализаторов была приготовлена методом последовательного термического вакуумного напыления металлов и охарактеризована методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Напыление индия на Pd/ВОПГ матрицу, приводит к преимущественному формированию интерметаллических Pd-In наночастиц. Было установлено, что дополнительная окислительно-восстановительная обработка приводит к формированию сплавных Pd-In частиц с равномерным распределением металлов. Обратимая окислительно-восстановительная трансформация  $\text{PdIn}_{\text{интермет}} \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + \text{InO}_x$  может эффективно использоваться для целенаправленного изменения поверхностного состава наночастиц и, соответственно, каталитических характеристик.

Исследование термической стабильности и структуры Pd-In/ВОПГ образцов выполнялось методом РФЭС с использованием синхротронного излучения на станции RGBL Центра им. Гельмгольца (Германия, Берлин, BESSY II). Возможность регулирования энергии синхротронного излучения позволяет варьировать кинетическую энергию выбиваемых электронов, и соответственно глубину анализа поверхности. Таким образом, использование синхротронного излучения позволило получить информацию не только о химическом состоянии элементов, но и об их распределении по глубине частиц при ступенчатом прогреве образцов в вакууме до 500°C с интервалом 100°C.

Методом СТМ было показано, что приготовленные Pd-In/ВОПГ образцы устойчивы к спеканию в условиях близких к реальным (200 мбар кислорода) вплоть до 100°C. Это делает возможным изучать влияние эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на каталитические свойства данных систем в низкотемпературных реакциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00285).

#### Литература

1. I. S. Mashkovsky, N. S. Smirnova, P. V. Markov, G. N. Baeva, G. O. Bragina, A. V. Bukhtiyarov, I. P. Prosvirin, A. Yu. Stakheev, *Mendeleev Commun.* 2018, **28**, 603.
2. П. В. Марков, А. В. Бухтияров, И. С. Машковский, Н. С. Смирнова, И. П. Просвирин, З. С. Винокуров, М. А. Панафидин, Г. Н. Баева, Я. В. Зубавичус, В. И. Бухтияров, А. Ю. Стахеев, *Кинетика и катализ* 2019, **60**, 816.



## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ФОСФОРом ЦЕОЛИТА ZSM-5 НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Плехова К.С., Гуляева Т.И., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Каталитический крекинг нефтехимического направления - это один из ключевых процессов, который позволяет получить высокий выход высокооктанового компонента товарного бензина и является источником непредельных углеводородов, в частности, этилена, пропилена и бутиленов, спрос на которые с каждым годом увеличивается [1].

Катализатор каталитического крекинга – композиционный алюмосиликатный микросферический катализатор, состоящий из активного компонента и матрицы. Особенностью катализаторов крекинга нефтехимического направления является применение биеолистной каталитической системы, состоящей из цеолитов типа Y и ZSM-5. Дополнительно увеличить выход C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> олефинов можно путем модифицирования последнего из цеолитов различными элементами. Наиболее широко используемым приемом является нанесение фосфора на цеолит ZSM-5 [2,3].

Таким образом, цель работы заключается в изучении влияния фосфора на физико-химические свойства цеолита ZSM-5 и каталитическую активность катализатора на его основе.

Приготовление катализаторов. Фосфорсодержащий цеолит P/HZSM-5 (содержание фосфора до 8%) получали путем пропитки цеолита HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80) раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> с последующей сушкой и прокаливанием при 650°C. Активный компонент катализатора состоял из цеолитов Y и ZSM-5 в массовом соотношении 3:1. Матрица состояла из аморфного алюмосиликата, оксида алюминия и бентонитовой глины (монтмориллонит) в массовом соотношении 2:1:1.

Исследование катализаторов. Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2020 («Micromeritics», США). Удельную площадь поверхности (S<sub>БЭТ</sub>) определяли методом БЭТ. Общий объем пор адсорбции (V<sub>адс</sub>) измеряли методом адсорбции азота при P/P<sub>0</sub> = 0,99. Перед выполнением исследования образцы предварительно прокаливали при 650°C.

Суммарное количество кислотных центров цеолитов определяли методом температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) на высокоточном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 («Micromeritics») с использованием смеси 6 об.% NH<sub>3</sub> в гелии.

Каталитические испытания. В качестве компонентов сырья были использованы н-додекан («Sigma-Aldrich») и 2-метилтиофен («Sigma-Aldrich») без очистки.

Исследование каталитических свойств образцов проводили на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора.

Газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе ГХ-1000, снабженном капиллярной колонкой (SiO<sub>2</sub>, 30 м × 0,32 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Компонентный состав жидких продуктов определяли на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010, оборудованном колонкой HP-1ms (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) и дополнительным пламенно-ионизационным детектором.

Содержание кокса на катализаторе измеряли по потере массы при прокаливании образца катализатора на воздухе при 650 °C.

Результаты. В таблице 1 представлены характеристики микропористой структуры образцов цеолита ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80) с различным содержанием фосфора.

**Таблица 1.** Основные текстурные характеристики модифицированных фосфором образцов ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ) по данным адсорбции азота при 77,4 К.

Содержание фосфора на цеолите, мас. %	Текстурные характеристики				
	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельный объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Удельный объем мезопор, см <sup>3</sup> /г
0	401	25	0,207	0,156	0,051
2	307	32	0,163	0,110	0,053
4	224	15	0,116	0,079	0,037
6	164	11	0,082	0,060	0,022
8	91	4	0,048	0,035	0,013

Добавка фосфора при модифицировании цеолита ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ) оказывает существенное влияние на текстурные характеристики образцов. Так, при введении 4 мас.% фосфора в цеолит значение удельной площади поверхности по БЭТ падает в 1,8 раз, а при 8 мас. % фосфора – понижается в 4,5 раз с 401 м<sup>2</sup>/г до значения 91 м<sup>2</sup>/г. Величина удельного объема микропор с повышением концентрации фосфора до 8 мас. % снижается от величины 0,156 см<sup>3</sup>/г для исходного цеолита до 0,035 см<sup>3</sup>/г для модифицированного фосфором образца ZSM-5.

В таблице 2 представлены данные о кислотности образцов исходных и модифицированных фосфором цеолитов ZSM-5 с модулем 80. Модифицирование цеолита ZSM-5 фосфором приводит к снижению концентрации кислотных центров. При этом в первую очередь наблюдается снижение концентрации сильных кислотных центров, о чем свидетельствует снижение интенсивности высокотемпературного пика. При содержании фосфора более 4 мас.% наблюдается сильное снижение кислотности до менее 200 мкмоль/г.

**Таблица 2.** Характеристики кислотных свойств цеолитов ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ), модифицированных фосфором, по данным термопрограммированной десорбции аммиака

Содержание фосфора, мас.%	Характеристики кислотных свойств	
	Температура максимумов пиков, °С	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
0	184,375	799
2	174	339
4	171	230
6	173	171
8	176	194

На основании результатов исследований каталитической активности катализаторов, было установлено оптимальное содержание фосфора на цеолите ZSM-5 в составе катализатора. При этом введение фосфора приводит к небольшому снижению активности катализатора и способствует увеличению выхода  $\text{C}_2\text{-C}_4$  олефинов. Увеличение содержания серы в модельное сырье до 5000 ppm из 2-метилтиофена способствует снижению активности катализатора и увеличению селективности образования легких олефинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер соглашения – 05.607.21.0309, уникальный идентификатор – RFMEFI60719X0309).

#### Литература

1. Мировой рынок пропилена. Отчет Академии конъюнктуры промышленных рынков. 2009. <http://www.newchemistry.ru>
2. J. Ding, M. Wang, L. Peng, N. Xue, Y. Wang, M.-Y. He, *Appl. Catal. A Gen.* 2015, **503**, 147–155.
3. Y. Zhao, J. Liu, N. He, C. Liu, H. Guo, *Catal. Letters* 2019, **149**, 2169–2179.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И МАРГАНЦА $Cd_{1-x}Mn_xS$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

*Потапенко К.О.<sup>1,2</sup>, Куренкова А.Ю.<sup>1</sup>, Козлова Е.А.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

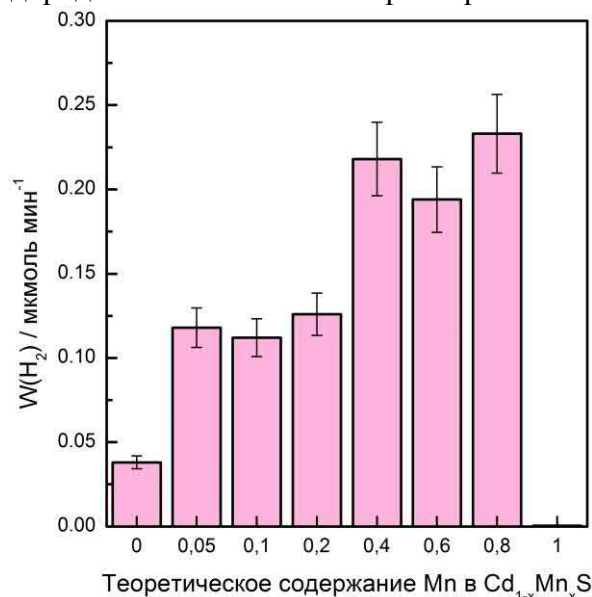
В связи с ежегодным ростом потребления энергии и сокращением запасов ископаемого углеродсодержащего сырья возникает необходимость освоения новых видов возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего является развитие солнечной энергетики. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода за счет создания систем, воспроизводящих функцию природного фотосинтеза, является актуальным для решения задач водородной энергетики [1].

Сульфид кадмия – первый полупроводниковый фотокатализатор, который стал использоваться для получения водорода под видимым светом в водных растворах, содержащих органические и неорганические доноры электронов. Сульфид кадмия имеет запрещенную зону шириной 2.4 эВ, что соответствует энергии кванта света с длиной волны 520 нм (зеленый свет). Положение валентных зон и зон проводимости CdS пригодно для фотокаталитического образования водорода под действием видимого света. Однако сульфид-ион в твердом сульфиде CdS легко окисляется фотогенерированными дырками, что вызывает фотокоррозию твердого сульфида вследствие выхода в раствор ионов  $Cd^{2+}$ . Одним из перспективных методов повышения активности и стабильности сульфида кадмия является создание твердых растворов на основе сульфидов кадмия и других переходных металлов. Добавление к CdS более широкозонных полупроводников, таких, например, как ZnS, позволяет варьировать ширину запрещенной зоны образца, положения валентной зоны и зоны проводимости. Наиболее широко изученными фотокатализаторами являются твердые растворы  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Однако недавно было показано, что высокой фотокаталитической активностью могут обладать другие системы, такие как, например, твердые растворы сульфидов кадмия и марганца. Исходя из вышеперечисленного, целью работы был синтез и исследование фотокатализаторов на основе твердых растворов сульфидов кадмия и марганца  $Cd_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0 - 1$ ) в процессе выделения водорода под действием видимого света. Изменение отношения марганца к кадмию позволяет варьировать ширину запрещенной зоны и положения валентной зоны и зоны проводимости образцов.

В настоящее время при синтезе  $Cd_{1-x}Mn_xS$  зачастую используют дорогие сераорганические реагенты, такие как тиоацетамид и цистеин [2]. В данной работе осаждение сульфидов  $Cd_{1-x}Mn_xS$  проводилось с использованием неорганического сульфида натрия. Синтез твердых растворов сульфидов кадмия и марганца проходил по двухстадийному методу, включающему стадию образования гидроксида. Ранее данный метод был успешно апробирован для синтеза твердых растворов  $Cd_{1-x}Zn_xS$  с высокой удельной поверхностью и фотокаталитической активностью в выделении водорода из водных растворов доноров электронов под видимым светом [1]. Проверка активности

синтезированных катализаторов в получении водорода проводилась в статическом реакторе в водных суспензиях, содержащих неорганические соли  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  – доноры электронов. Облучение осуществлялось с помощью светодиодного источника с максимумом интенсивности на длине волны 450 нм.

Методом РФА было показано, что предложенный метод синтеза приводит к образованию твердых растворов сульфидов кадмия и марганца. При этом с ростом доли марганца растет количество примеси –  $\text{MnO}_2$ . На рисунке 1 представлена зависимость скорости получения водорода в зависимости от параметра  $x$  в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ .



**Рис. 1.** Скорость фотокаталитического получения водорода в присутствии фотокатализаторов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ . Условия:  $C(\text{кат.}) = 0,5$  г/л,  $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0,1$  М,  $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,1$  М,  $V = 100$  мл,  $\lambda = 450$  нм,  $t = 120$  мин.

Видно, что скорость получения водорода растет с ростом параметра  $x$ , при этом чистый образец  $\text{MnS}$  практически не проявляет фотокаталитической активности. Известно, что ширина запрещенной зоны сульфида кадмия составляет 2.4 эВ, а сульфида марганца – 3.5 эВ; положение зоны проводимости  $\text{CdS}$  соответствует электродному потенциалу – 0.4 В отн. НВЭ (нормального водородного электрода), а у  $\text{MnS}$  данное значение составляет – 1.4 В отн. НВЭ [2]. У твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  данные параметры имеют промежуточное значение. Считается, что чем отрицательнее значение положения уровня зоны проводимости, тем выше активность фотокатализатора в получении водорода. Сульфид марганца при этом не проявляет активности, поскольку не поглощает видимый свет. Следует отметить, что активность образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  с  $x = 0.4-0.8$  находится на уровне значений, описанных в литературе для подобных систем. Таким образом, предложенный метод синтеза позволяет получать активные фотокатализаторы образования водорода под действием видимого света с использованием доступных неорганических реактивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МД-79.2020.3.

#### Литература

1. Е. А. Козлова, В. Н. Пармон, *Успехи Химии* 2017, **9**, 870.
2. M. Y. Liu, L. Q. Zhang, X. X. He, B. Zhang, H. F. Song, S. N. Li, W. S. You, *Mater. Chem. A* 2014, **2**, 4619.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Потылицына А.Р.<sup>1,2</sup>, Бауман Ю.И.<sup>2</sup>, Руднева Ю.В.<sup>3</sup>, Серкова А.Н.<sup>1</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>,  
Плюснин П.Е.<sup>2,3</sup>, Шубин Ю.В.<sup>2,3</sup>, Ведягин А.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт неорганической химии СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, Россия*

Хлорорганические соединения широко применяются во многих отраслях промышленности в качестве растворителей, исходных реагентов для полимеризации, а также химикатов для нужд сельского хозяйства. К сожалению, промышленное производство и применение хлорзамещенных углеводородов зачастую приводит к образованию и накоплению большого количества отходов, представляющих угрозу для окружающей среды и человека вследствие их высокой химической устойчивости и токсичности. Такие отходы представляют собой многокомпонентные смеси алифатических и ароматических хлорсодержащих соединений, утилизация которых на практике по-прежнему составляет большую трудность.

Одним из наиболее перспективных методов переработки хлорорганических соединений является их каталитическое разложение с образованием углеродных наноструктурированных волокон (УНВ) [1].

Для переработки хлорорганических соединений обычно используют никелевые катализаторы, так как с точки зрения устойчивости к хлорированию Ni является наиболее стабильным среди металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni), активных в рассматриваемом процессе [2]. Также хорошо известно, что на каталитическую активность и стабильность катализаторов на основе металлического никеля может существенно влиять введение различных промоторов (Mo, Cr, Pd и др.) [3].

В основе разрабатываемого метода переработки лежит процесс управляемой углеродной эрозии массивных сплавов на основе никеля, приводящий к их быстрой дезинтеграции. В результате фрагментации сплавов самопроизвольно формируются активные частицы, на которых в дальнейшем осуществляется процесс каталитического разложения хлорорганических соединений и рост наноструктурированных углеродных нитей [3].

В докладе будут представлены результаты сравнительного исследования активности и стабильности сплавных образцов Ni-M (M = Mo, Pd и др.) в реакции разложения трихлорэтилена с получением углеродного наноматериала. На примере чистого никеля будут показаны основные этапы процесса углеродной эрозии. Также будет обсуждено влияние условий разложения трихлорэтилена на морфологию и структурные характеристики образующегося углеродного продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-19053\_мк).

### Литература

1. В. В. Чесноков, Р. А. Буянов, Н. А. Пахомов, Патент России. № 2093228. – 1997.
2. И. В. Мишаков, Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, *Кат. в пром-ти* 2002, **4**, 33.
3. Y. I. Bauman, Y. V. Rudneva, I. V. Mishakov, P. E. Plyusnin, et al., *Heliyon* 2019, **5**, e02428.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА МАРКИ N375 НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пьянова Л.Г.<sup>1,2</sup>, Кохановская О.А.<sup>1</sup>, Фефелов С.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, Россия

Для ряда областей промышленности целесообразно применение модифицированного технического углерода (ТУ), имеющего одновременно высокую площадь поверхности и большое количество кислородсодержащих функциональных групп, что обеспечивает получение самодиспергирующихся пигментов с высокой красящей способностью и высококачественных черных красок и чернил на их основе.

Применяются различные методы модификации технического углерода, способствующие увеличению концентрации функциональных групп на его поверхности, одним из которых является окисление озон-содержащими газами [1]. Этот способ имеет ряд преимуществ перед традиционными способами окисления ТУ кислотами и солями, а именно, отсутствие побочных продуктов окисления, экологичность процесса.

Основным способом модификации технического углерода, способствующим развитию его удельной поверхности, является высокотемпературная обработка различными газами [2].

В данной работе проведена следующая модификация ТУ: низкотемпературная в озон-кислородной среде с определенной концентрацией озона в смеси при температуре около 0 °С и высокотемпературная в среде углекислого газа при температуре 900 °С по методике [2] в течение разных промежутков времени.

Удельную площадь поверхности и внешнюю поверхность ТУ оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота, содержание функциональных групп методом Boehm, красящую способность по ASTM 3265.

Установлено, что в процессе высокотемпературной модификации ТУ в среде углекислого газа наблюдается увеличение площади поверхности и красящей способности ТУ. В процессе низкотемпературной модификации ТУ в озон-кислородной среде происходит функционализация углеродной поверхности, приводящая к снижению красящей способности образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

### Литература

1. М. Н. Kowalski, Gu Feng, *Pat. US 7922805*, 14.09.2006.
2. Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская, В. А. Лихолобов, *Перспективные материалы* 2014, **8**, 68.

## **IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НА Pt(111) МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ**

*Селиванова А.В., Кремнева А.М., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*

Изучение механизма окисления спиртов на поверхности платиновых катализаторов представляет интерес, как с практической, так и с фундаментальной точки зрения. Платина активно используется как катализатор процессов получения водорода из метанола и этанола. Кроме того, для очистки выхлопных газов автомобилей, в состав которых может входить этанол, также используются платиновые катализаторы. Следует отметить, что окисление спиртов на поверхности платины активно исследовалось в условиях сверхвысокого вакуума, однако полученные данные не всегда можно применять в реальном катализе, который, как правило, протекает при атмосферном давлении. При повышенном давлении могут образовываться интермедиаты, не наблюдаемые в вакууме, и, кроме того, при повышении давления может изменяться состояние катализатора. Поэтому для изучения каталитических процессов необходимо развивать *in situ* методы.

Реакция окисления этанола на поверхности монокристалла платины изучена с помощью ИК-Фурье спектроскопии с модуляцией поляризации ИК излучения в режиме *in situ*. Данный метод открывает новые возможности для *in situ* исследований механизмов гетерогенных каталитических реакций и позволяет одновременно получить информацию об адсорбированных частицах и о молекулах в газовой фазе, т.е. идентифицировать интермедиаты и продукты реакции, а также определять конверсию реагентов и селективность по основным продуктам. Получать информацию отдельно о колебаниях молекул газовой фазы и на поверхности позволяет модуляция поляризации ИК излучения. Колебания молекул в газовой фазе возбуждаются за счет взаимодействия электрического поля падающего ИК излучения с дипольным моментом молекулы. В этом случае поляризация излучения не влияет на поглощение. На поверхности металла электрическое поле падающего излучения и дипольный момент адсорбированной молекулы взаимодействуют с электронами металла, что накладывает строгое правило отбора. Возбуждаются только те колебания, у которых есть компонента дипольного момента перпендикулярная поверхности. Компонента дипольного момента параллельная поверхности экранируется электронами металла. По правилам отбора на металлической поверхности молекулы могут взаимодействовать только с *p*-поляризацией ИК излучения (вектор электрического поля перпендикулярен поверхности). Поглощение *p*-поляризационного ИК излучения тонкими пленками на металлических поверхностях усиливается при большом падающем угле падения ИК излучения, так что даже адсорбированные молекулы с концентрацией в несколько сотых доли монослоя могут наблюдаться в ИК спектре отражения [1]. Соотношение между разностью и суммой сигналов, полученных с *s*-поляризацией и *p*-поляризацией ИК излучения, используется для компенсации поглощения ИК излучения в газовой фазе, что дает колебательный спектр молекул на поверхности. Этот метод становится популярным в области *in situ/operando* исследований адсорбции различных молекул на металлических поверхностях в широком диапазоне давлений от сверхвысокого вакуума до давления, близкого к атмосферному. Обычно этот метод называют PM IRRAS (Polarization modulation infrared reflection-adsorption spectroscopy).

Эксперименты проводились на специально разработанном приборе, который состоит из двух камер из нержавеющей стали [2]. Первая камера, камера высокого вакуума, используется для подготовки и определения характеристик исследуемых образцов. Эта камера оснащена полусферическим анализатором и рентгеновским источником для записи рентгеновских фотоэлектронных спектров, а также источником ионов для травления поверхности образцов ионами аргона. Прибор оснащен манипулятором с держателем образца, который обеспечивает перемещение между камерами. Вторая камера, так называемая каталитическая ячейка, соединена с ИК спектрометром VERTEX 80v (Bruker Optic GmbH). Спектрометр оборудован детектором из теллурида кадмия-ртути и фотоупругим модулятором PEM-100, который обеспечивает модуляцию поляризации ИК излучения. Каталитическая ячейка расположена между спектрометром и детектором, так чтобы выходящий ИК луч из спектрометра падал под скользящим углом на образец в ячейке, а отраженный от него луч попадал в детектор.

Изучение адсорбции этанола на поверхности монокристалла платины Pt(111) проводили методом PM IRRAS. ИК спектры записывались во время подачи разных доз (экспозиций) этанола от 0.5 до 50 Ленгмюр ( $1\text{Л} = 10^{-6}$  торр·с) при низких температурах в диапазоне 80-100 К и последующем ступенчатом нагреве монокристалла до 120 К. Также были проведены эксперименты по термопрогаммируемой десорбции для этанола на поверхности монокристалла Pt(111) при начальной температуре кристалла 90 К, при которой подавались различные дозы 0.5-50 Л этанола. Регистрация десорбируемых частиц проводилась с помощью квадрупольного масс-спектрометра. На спектрах виден пик при 120 К, что соответствует десорбции этанола с поверхности платины.

Во время проведения экспериментов по изучению окисления этанола на поверхности монокристалла платины записывались ИК спектры в диапазоне температур от 300 до 500 К при давлении смеси этанола с кислородом от 1 до 10 мбар. В ходе окисления этанола на поверхности монокристалла Pt(111) были получены ИК спектры поверхности, а также спектры газовой фазы. По спектрам газовой фазы при комнатной температуре видны полосы, которые можно отнести к различным колебаниям функциональных групп этанола в газовой фазе, а также продукты реакции при температурах 400-500 К, такие как ацетальдегид и уксусная кислота. На спектрах поверхности виден пик, который соответствует колебаниям адсорбированных ацетатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта № 075-15-2019-1876.

#### Литература

1. G. Rupprechter, *Adv. Catal.* 2007, **51**, 133.
2. V. V. Kaichev, A. V. Selivanova, A. M. Tsapina, A. A. Saraev, V. I. Bukhtiyarov, *J. Phys. Chem. C* 2019, **123**, 7259.



## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА

*Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

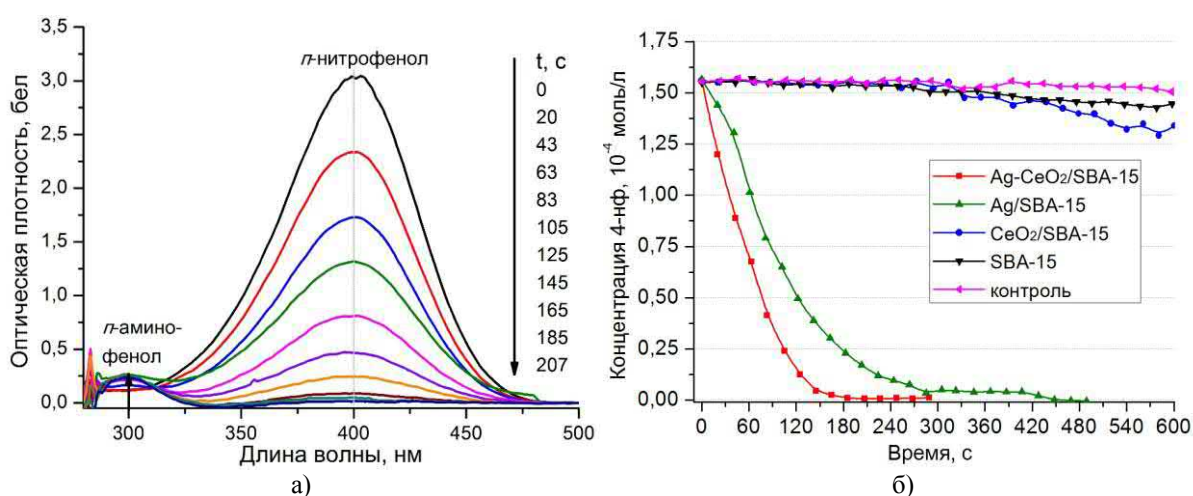
Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ag и др.) имеют большое значение во многих областях промышленности: нефтеперерабатывающей, химической, фармацевтической, полимерной, а также в автомобиле- и машиностроении в качестве систем, применяющихся как в процессах синтеза, так и в установках для очистки воздуха от токсичных веществ [1]. Интерес к Ag-содержащим катализаторам в химическом производстве и «зеленой» химии, помимо свойств, присущих катализаторам на основе благородных металлов в целом, обусловлен их относительно низкой стоимостью, низкотемпературной активностью и возможностью увеличения их активности при контакте с полупроводниками или оксидами переходных металлов, например, CeO<sub>2</sub> [1, 2]. Недостатком Ag-CeO<sub>2</sub> систем является относительно невысокая удельная поверхность, что требует дополнительной стабилизации системы на первичном носителе, например, SiO<sub>2</sub>. В качестве перспективного носителя рассматривается SBA-15 – мезопористый материал, представляющий собой систему гексагонально упорядоченных цилиндрических пор и состоящий из аморфного оксида кремния, который обладает высокой удельной поверхностью (600-800 м<sup>2</sup>/г) [3]. Целью данной работы стало получение системы Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15, проведение исследования свойств системы и изучение ее каталитической активности в реакции восстановления 4-нитрофенола (4-НФ) в 4-аминофенол (4-АФ) при комнатной температуре и атмосферном давлении.

SBA-15 был получен темплатным синтезом [4] с использованием в качестве темплата триблоксополимера Pluronic P-123 (BASF, Германия). Серебро- и/или церий-содержащие катализаторы (Ag/SBA-15, CeO<sub>2</sub>/SBA-15, Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15) получены методом пропитки по влагеомкости гибридной структуры Pluronic P-123@SBA-15 водными растворами AgNO<sub>3</sub> и/или Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O с добавкой лимонной кислоты. Содержание Ag и CeO<sub>2</sub> в полученных образцах составило 5 и 10 % мас., соответственно. Синтезированные образцы исследовали методами адсорбции азота при температуре -196 °С, рентгенофазового анализа (РФА), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), УФ-видимой спектроскопии (ЭСДО), температурно-программируемого восстановления (ТПВ H<sub>2</sub>). Каталитическая активность образцов исследована в реакции восстановления 4-НФ в 4-АФ боргидридом натрия (NaBH<sub>4</sub>) при комнатной температуре и атмосферном давлении в водной среде.

Методом низкотемпературной адсорбции азота было проведено исследование текстуры синтезированных образцов. Полученные образцы имеют высокую удельную поверхность (594-754 м<sup>2</sup>/г) и объем пор (0,86-1,04 см<sup>3</sup>/г), а также узкое распределение пор по размерам (5,5-7,8 нм). Данные РФА и МУРР указывают на формирование частиц серебра размером до 10 нм и частиц CeO<sub>2</sub> размером 3-4 нм, а также подтверждают гексагонально упорядоченную структуру SBA-15 в полученных образцах. Совместное восстановление окисленных форм серебра и поверхности частиц CeO<sub>2</sub> (метод ТПВ) и наличие красного сдвига полосы плазмонного поглощения наночастиц серебра (метод ЭСДО) в образце Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 подтверждают наличие

контактного взаимодействия активных компонентов (наночастиц Ag и CeO<sub>2</sub>) при их совместном нанесении.

Каталитический эксперимент по восстановлению 4-НФ в 4-АФ боргидридом натрия осуществлен при комнатной температуре и атмосферном давлении в водной среде. За ходом реакции наблюдали запись спектров поглощения раствора, в котором протекала реакция, в УФ-видимой области (рис. 1а). Кинетические данные получены измерением оптической плотности раствора при длине волны 400 нм (пик поглощения 4-нитрофенолят иона) (рис. 1б). В отсутствие катализатора реакция не протекает. Носитель SBA-15 и образец CeO<sub>2</sub>/SBA-15 показали крайне низкую активность, в то время как серебросодержащие образцы демонстрировали высокую активность, что говорит о важной роли металлических частиц серебра в данном процессе. Наибольшей каталитической активностью в реакции восстановления 4-НФ в синтезированной серии обладает образец Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15, что указывает на положительное влияние взаимодействия компонентов на каталитическую активность.



**Рис. 1.** Спектры поглощения раствора 4-НФ, восстанавливаемого на катализаторе Ag-CeO<sub>2</sub>/SBA-15 (а) и кинетические кривые восстановления 4-НФ (б)

Таким образом, показано, что использование материала SBA-15 в качестве носителя, а также стабилизирующая роль лимонной кислоты и триблоксополимера позволяют получать высокодисперсные частицы Ag и CeO<sub>2</sub>, дисперсность которых увеличивается при совместном нанесении. Кооперация активных центров серебра и оксида церия приводит к росту активности в окислительно-восстановительных каталитических процессах, в частности в восстановлении 4-нитрофенола в 4-аминофенол при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ «18-73-10109».

#### Литература

1. T. Muroi. Role of Precious Metal Catalysts, Noble Metals, Dr. Y.-H. Su (Ed.), IntechOpen: London, 2012.
2. C. Wen, A. Yin, W.-L. Dai, *Appl. Catal. B: Environ.* 2014, **160-161**, 730-741.
3. V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, **125**, 170-223.
4. D. Zhao, Q. Huo,; J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 6024-6036.

## РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-НОСИТЕЛЬ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/CeO<sub>2</sub> ДЛЯ ОКСИЛЕНИЯ СО И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

*Филоненко А.В., Бугрова Т.А., Савельева А.С., Харламова Т.С. Мамонтов Г.В.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

В настоящее время перспективными материалами для реакций низкотемпературного окисления и гидрирования являются катализаторы Pt/CeO<sub>2</sub>. Важную роль в каталитическом действии данных систем играет содержание Pt в катализаторе, которое, в свою очередь, зависит от выбора носителя и способа приготовления. Использование оксида церия способствует стабилизации частиц платины малого размера на поверхности носителя за счет усиленного межфазного взаимодействия, что позволяет увеличить реакционную способность платины к активации молекулярного кислорода или водорода. Однако в большинстве методов получения Pt/CeO<sub>2</sub> катализаторов (пропитка, соосаждение) [1-3] и применяемых способов контроля их стабильности (морфология частиц CeO<sub>2</sub>, использование разных предшественников Pt) [4-6] дальнейшие температурные обработки приводят к формированию твердого раствора Pt-CeO<sub>2</sub>, что сказывается на каталитических свойствах этих систем. Использование предварительно восстановленного CeO<sub>2</sub> в качестве носителя позволяет сформировать металлическую частицу на стадии пропитки за счет окислительно-восстановительной реакции центров Ce<sup>3+</sup> с предшественником активного металла [7]. При этом сила межфазного взаимодействия носитель-металл в катализаторе высока, но формирование твердого раствора происходит в меньшей степени. Однако данный подход в литературе освещен недостаточно.

Вследствие этого, целью данной работы является изучение влияния предобработки носителя и катализатора в окислительной и/или восстановительной среде на формирование активных центров Pt/CeO<sub>2</sub> систем и их активность в реакциях окисления СО и гидрирования нитробензола.

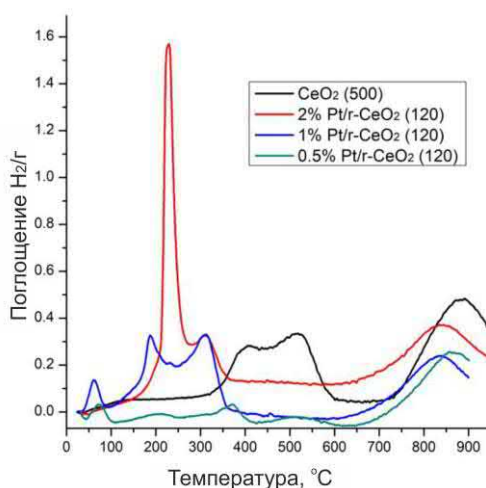
В настоящей работе оксид церия был получен термическим разложением нитрата церия при 500 °С. Две серии катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub> с разным содержанием Pt (0,5, 1,0 и 2,0 мас.%) были получены путём пропитки по влагеёмкости предокисленного или предвосстановленного CeO<sub>2</sub> раствором прекурсора платины H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]. Восстановление оксида церия проводили в атмосфере водорода (10 об.%H<sub>2</sub>/Ar) до 500 °С. Пропитанные образцы высушивали при 120 °С. Катализаторы на основе предокисленного CeO<sub>2</sub> далее были прокалены при 300 и 500 °С. Исследования структуры и состояния Pt и CeO<sub>2</sub> проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, спектроскопии КР и УФ-вид СДО. Особенности формирования частиц Pt на поверхности CeO<sub>2</sub> в ходе окислительных и восстановительных обработок изучали методами ТПО и ТПВ-H<sub>2</sub>. Каталитическую активность катализаторов оценивали в реакциях гидрирования нитробензола и окисления СО.

Согласно полученным результатам, разная предварительная обработка катализатора и носителя на различных стадиях приготовления позволяет контролировать размер и состояние частиц Pt на поверхности церия. В частности, по данным РФА, спектроскопии КР, УФ-вид СДО и ТПВ-H<sub>2</sub> обнаружено, что обработка образцов в окислительной атмосфере при 500 °С приводит к более сильному взаимодействию CeO<sub>2</sub> и Pt с образованием смешанного оксида на поверхности/в объеме и высокой дисперсности Pt на поверхности после восстановления образца при

300 °С. Показано, что катализаторы с частицами Pt<2 нм на поверхности являются наиболее активными в окислении СО. В то время как восстановительная обработка катализаторов, высушенных при 120 °С, способствует образованию более крупных частиц Pt (2-5 нм), которые активны в гидрировании нитробензола в анилин. С целью дополнительной возможности регулирования размера частиц и силы взаимодействия металл-носитель далее была получена серия на предварительно восстановленном CeO<sub>2</sub>.

Исследование катализаторов, полученных на основе предвосстановленного оксида церия, методом ТПВ-H<sub>2</sub> (Рис. 1) показало, что вид профилей восстановления для данной серии отличается от катализаторов на предокисленном CeO<sub>2</sub> и уменьшение интенсивности пиков восстановления может свидетельствовать либо о частичном формировании металлических частиц Pt на стадии пропитки (о чем свидетельствует практически полное отсутствие пиков поглощения водорода в низкотемпературной области для образца 0,5 Pt/r-CeO<sub>2</sub>), либо о частичном восстановлении Pt<sup>4+</sup> до Pt<sup>2+</sup>.

Таким образом, окислительная/восстановительная предварительная обработка носителя и катализаторов позволяет контролировать размер и состояние частиц Pt и получать эффективные катализаторы Pt/CeO<sub>2</sub> для реакций окисления СО или гидрирования нитробензола.



**Рис. 1.** Профили ТПВ-H<sub>2</sub> катализаторов Pt/r-CeO<sub>2</sub> с содержанием Pt 0,5, 1,0 и 2,0 мас.%

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №18-73-10109).

#### Литература

1. X. Hong, Y. Sun *Catal. Lett.* 2016, **146**, 2001.
2. P. Franco, M. Martino, V. Palma, A. Scarpellini, I. De Marco, *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, **43**, 19965.
3. M. Kottwitz, Y. Li, R. M. Palomino, Z. Liu, G. Wang, Q. Wu, J. Huang, J. Timoshenko, S.D. Senanayake, M. Balasubramanian, D. Lu, R.G. Nuzzo, A.I Frenkel *ACS Catal.* 2019, **99**, 8738.
4. M. Abid, R. Touroude *Catal. Lett.* 2000, **69**, 139.
5. Y. Gao, W. Wang, S. Chang, W. Huang *ChemCatChem* 2013, **5**, 3610.
6. M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, W. Shen *Catal. Today* 2009, **148**, 179.
7. M. V. Grabchenko, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, V. La Parola, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina *Appl. Catal. B* 2020, **260**, 118148.

## ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 9,10-АНТРАХИНОНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

*Фионов Ю.А., Фионов А.В., Пылинина А.И., Харланов А.Н.*

*Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Россия*

9,10-Антрахинон способен образовывать парамагнитные комплексы с координационно-ненасыщенными катионами алюминия либо галлия на дегидроксилированной поверхности оксидных катализаторов [1], при этом в спектре ЭПР проявляется соответствующая сверхтонкая структура от одного или двух ядер металла, входящего в состав комплекса. На поверхности диоксида циркония антрахинон также образует парамагнитные комплексы, однако интерпретация спектров ЭПР затруднена из-за небольшого (11.23%) содержания магнитного изотопа  $^{91}\text{Zr}$  в природной смеси [2]. В настоящей работе наряду с обычным диоксидом циркония изучен  $\text{ZrO}_2$ , обогащенный изотопом  $^{91}\text{Zr}$  (с содержанием  $91.1 \pm 0.5\%$ ) (из Государственного фонда стабильных изотопов ИАЭ им. М.В.Курчатова). В настоящей работе детально изучены спектры ЭПР парамагнитных комплексов, образующихся при взаимодействии 9,10-антрахинона и октадецилтер-9,10-антрахинона с дегидроксилированной поверхностью обычного  $\text{ZrO}_2$  и изотопно-обогащенного  $\text{ZrO}_2$ . С помощью программы EasySpin [4] проведено моделирование спектров. Показано, что наряду с одиночной линией методом ЭПР наблюдается спектр с СТС от одиночных катионов циркония, содержащих 6 компонент СТС и имеющих анизотропную константу СТВ и анизотропный g-фактор. Относительный вклад 6-компонентного спектра пропорционален содержанию изотопа  $^{91}\text{Zr}$ , что согласуется с предположением об образовании парамагнитного комплекса именно с катионами циркония. Спектра комплекса, содержащего два катиона циркония, не обнаружено. Замещение протонов молекулы-зонда на дейтерий приводит к уменьшению ширины линии спектра, что говорит о наличии в обоих спектрах ЭПР скрытой СТС от протонов 9,10-антрахинона.

Данные ЭПР сопоставлены с данными ИК-спектроскопии адсорбированного оксида углерода (II). С помощью ИК-спектроскопии показано, что на поверхности обоих образцов диоксида циркония наблюдаются полосы поглощения в диапазоне  $2186\text{--}2192\text{ см}^{-1}$ , соответствующие комплексам оксида углерода (II) с льюисовскими кислотными центрами поверхности. Значения частот колебаний соответствуют литературным данным для диоксида циркония [3]. Этот результат согласуется с выводом о наличии координационно-ненасыщенных катионов циркония в парамагнитных комплексах адсорбированного антрахинона.

Исследования проведены с использованием экспериментальной базы ЦКП «Нанохимия и наноматериалы» МГУ в рамках Программы развития МГУ имени М.В.Ломоносова.

### Литература

1. А. В. Фионов, *Изв. АН. Сер. хим.* 2009, № 3, 526.
2. Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, Т.1, М.-Л., Химия, 1966.
3. C. Morterra, R. Aschieri, M. Volante, *Mater. Chem. and Phys.*, 1988, **20**, 539.
4. S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, 2006, **178**, 42.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ SAPO-11 С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И ЕГО СВОЙСТВА В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАДЕКАНА

*Аглиуллин М.Р.<sup>1</sup>, Хайруллина З.Р.<sup>2</sup>, Куватова Р.З.<sup>1</sup>, Кутепов Б.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, Уфа, Россия*

<sup>2</sup>*Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия*

В настоящее время показана высокая перспективность применения силикоалюмофосфата SAPO-11 с иерархической (микро-мезопористой) пористой структурой в гидроизомеризации высших н-парафинов  $C_{7+}$  [1]. Подавляющее большинство подходов по созданию иерархической пористой структуры в SAPO-11 основаны на применении различных порообразующих темплатов и использовании постсинтетических обработок [7,8]. Эти способы позволяют формировать мезопоры и макропоры в пористой решетке цеолитных материалов. Однако, из-за недостаточной степени кристалличности получаемых материалов, высокой стоимости и малой доступности темплатов, данные подходы малоперспективны для практической реализации. Поэтому разработка доступных для практической реализации способов формирования вторичных мезо- и макропор в силикоалюмофосфатных молекулярных ситах высокой степени кристалличности без применения темплатов и постсинтетических обработок является одной из важнейших и актуальных задач в области синтеза цеолитных материалов.

В данной работе предложен новый подход создания иерархической пористой структуры в молекулярном сите SAPO-11, основанный на формировании нанокристаллов на поверхности затравки  $AlPO_4-11$  в процессе кристаллизации.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР  $^{27}Al$ - $^{31}P$ , сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД  $NH_3$ ).

Впервые показано, что введение кристаллической затравки от 30 до 40% масс. на основе микропористого алюмофосфата  $AlPO_4-11$ , морфология которого определяется кристаллами кубической формы от 1 до 2 мкм, в состав исходного аморфного силикоалюмофосфатного геля состава:  $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot 0.3SiO_2 \cdot 1.0DPA \cdot 50H_2O$  позволяет кристаллизовать на ее поверхности в виде сростков нанокристаллов пустое пространство между которыми формирует мезо- и макропоры. Полученные материалы характеризуются удельной поверхностью  $S_{вст} = 209$  м<sup>2</sup>/г, объемом микропор  $V_{micro} = 0.08$  см<sup>3</sup>/г, объемом мезопор  $V_{meso} = 0.10$  см<sup>3</sup>/г, суммарной кислотностью по  $NH_3 \sim 250 - 370$  мкмоль/г.

Полученные платиносодержащие силикоалюмофосфаты SAPO-11 с микро-мезопористой структурой были испытаны как катализаторы в модельной реакции гидроизомеризации н-гексадекана. Реакцию осуществляли в проточном реакторе, при 320°C и 20 атм с объемной скоростью подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>.

Установлено, что при конверсии н-гексадекана 70% образец с иерархической пористой структурой является более селективным (селективность  $\sim 87\%$ ) катализатором по сравнению с микропористым аналогом (селективность  $\sim 70\%$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект № 18-33-00077 мол\_а).

Литература:

1. Д. Н. Герасимов и др. *Катализ в промышленности* 2015, **1**, 27-54.
2. J. Zhong et al. *Catal. Sci. Technol.* 2017, **7**, 4905–4923.
3. K. Moller et al. *Chem. Soc. Rev.* 2013, **5**. 233.

## ДИЗАЙН Ag-CeO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

*Черных М.В., Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В.*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

В настоящее время огромное внимание привлекают к себе Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторы. CeO<sub>2</sub> как носитель обладает рядом преимуществ: он способен выступать не только в роли подложки, но и стабилизировать частицы активного компонента, предотвращая их агрегацию, а также за счет собственной кислородной емкости участвовать в окислительных каталитических реакциях. Интерес к Ag в качестве активного компонента связан с его дешевизной по сравнению с Pt и Pd, но в ряде случаев ещё и высокой активностью. Синергетический эффект между металлом и носителем позволяет использовать композиции Ag-CeO<sub>2</sub> в качестве высокоэффективных катализаторов не только окислительных процессов (окисление сажи [1], этанола [2], летучих органических соединений [3] и т.д.), но и восстановительных (селективное восстановление нитросоединений [4]).

Настоящая работа посвящена дизайну катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> для окислительных и восстановительных процессов, в частности восстановления 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также глубоком окислении толуола. Рассмотрено влияния способа синтеза и содержания серебра на структуру и каталитические свойства Ag-CeO<sub>2</sub> катализаторов.

Носитель CeO<sub>2</sub> был приготовлен термическим разложением Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторы приготовили пропиткой носителя раствором AgNO<sub>3</sub> по влагоемкости при варьировании содержания серебра (1, 3, 5 и 10 мас. %). Все образцы были проанализированы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная (-196 °C) адсорбция N<sub>2</sub>, температурно-программируемое восстановление H<sub>2</sub> (ТПВ-H<sub>2</sub>), рентгенофазовый анализ (РФА), температурно-программируемая десорбция толуола (ТПД-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), температурно-программируемая поверхностная реакция окисления толуола (ТПР). Активность катализаторов в восстановлении нитросоединений исследовали в модельной реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол боргидридом натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении.

По данным низкотемпературной адсорбции азота, при увеличении содержания серебра в образце происходит уменьшение удельной поверхности и объема пор (табл. 1). Образцы характеризуются мезопористой структурой с размером пор 5-20 нм.

**Таблица 1.** Текстуальные характеристики полученных образцов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{пор}, нм$	ОКР (CeO <sub>2</sub> <sup>111</sup> ), нм
CeO <sub>2</sub>	75,6	0,225	11,7	11,1
1Ag/CeO <sub>2</sub>	74,2	0,218	12,2	12,2
3Ag/CeO <sub>2</sub>	66,0	0,212	12,4	11,7
5Ag/CeO <sub>2</sub>	59,3	0,199	12,3	12,0
10Ag/CeO <sub>2</sub>	45,5	0,165	11,5	11,7

Методом РФА показано, что для всех образцов размер кристаллитов кубической фазы CeO<sub>2</sub> составляет 11-12 нм. Для образца 10Ag/CeO<sub>2</sub> наблюдаются рефлексы металлического серебра ( $2\theta = 38,44$  и  $64^\circ$ ). Отсутствие рефлексов серебра для образцов с содержанием серебра 1, 3 и 5 мас. % связано с формированием в них



высокодисперсных частиц серебра размером менее 4 нм. На снимке ПЭМ ВР образца 10Ag/CeO<sub>2</sub> (рис. 1) видны частицы серебра до 5 нм.

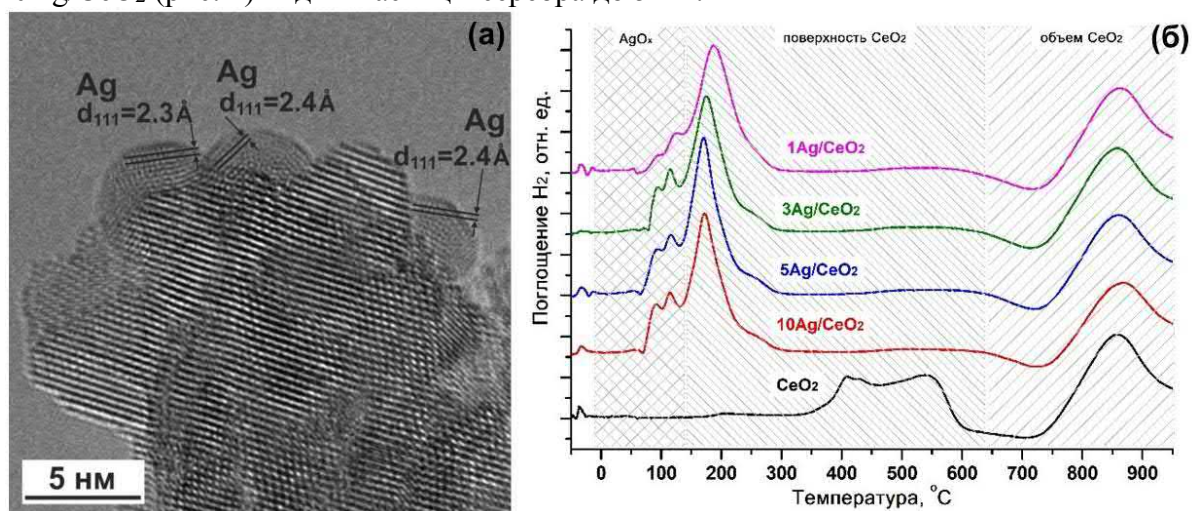


Рис. 1. Изображение ПЭМ ВР катализатора 10Ag/CeO<sub>2</sub> (а) и профили ТПВ-Н<sub>2</sub> катализаторов (б)

Методом ТПВ-Н<sub>2</sub> (рис. 1б) показано, что для всех серебрясодержащих образцов наблюдается сдвиг температурной области восстановления поверхности частиц CeO<sub>2</sub> (максимум пика ~200°C), по сравнению с носителем (пики при 400 и 550 °C), что указывает на существование межфазного взаимодействия металл-носитель в этих образцах и возможность вовлечения активных центров поверхности оксида церия в присутствии серебра при более низких температурах.

Методом ТПД-С<sub>7</sub>H<sub>8</sub> показано, что для CeO<sub>2</sub> наблюдается 2 формы адсорбированного толуола: молекулярного и хемосорбированного. Для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов появляются дополнительные центры прочной хемосорбции толуола, в результате которой происходит окислительная деструкция адсорбированной молекулы толуола до CO<sub>2</sub>. Для образца 10Ag/CeO<sub>2</sub> наблюдается только прочно-адсорбированный толуол. Методом ТПР показано, что с увеличением содержания серебра в катализаторах значительно увеличивается как общее количество адсорбированного толуола, так и доля толуола, превращенного в CO<sub>2</sub>.

Исследования активности в реакции восстановления 4-нитрофенола показали, что CeO<sub>2</sub> не активен в этой реакции. С увеличением содержания серебра скорость реакции значительно увеличивается, наибольшей активностью обладает катализатор 5Ag/CeO<sub>2</sub>.

Таким образом, показано, что системы Ag-CeO<sub>2</sub> могут активно катализировать окислительные и восстановительные реакции, количество Ag, находящегося на поверхности носителя оказывает влияние на физико-химические особенности и реакционную способность образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 18 73-10109).

#### Литература

1. М. В. Садлиевская, Н. Н. Михеева, В. И. Зайковский, Г.В. Мамонтов, *Кинетика и Катализ* 2019, **60**, 464-470.
2. M. V. Grabchenko, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, V. La Parola, L. F. Liotta, O. V. Vodyankina, *Catal. Today* 2019, **333**, 2-9.
3. X. Liang, P. Wang, Y. Gao, H. Huang, F. Tong, Q. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, Z. Zheng, Y. Dai, B. Huang, *Appl. Catal. B* 2020, **260**, 118151.4. G. Liao, Y. Gong, L. Zhong, J. Fang, L. Zhang, Z. Xu, H. Gao, B. Fang, *Nanoresearch* 2019, **12**, 2407-2436.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФТОРИРОВАННЫХ ЛИГАНДОВ НА СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Фурсов Е.А., Шабалин А.Ю., Приходько С.А., Адонин Н.Ю.

Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

Перспективными катализаторами полимеризации олефинов, позволяющими получать полимеры с регулируемыми в широких диапазонах свойствами, являются пост-металлоценовые комплексы переходных металлов [1]. Среди различных моноцентровых катализаторов особый интерес вызывают феноксииминные комплексы титана, демонстрирующие высокую активность и обеспечивающие возможность получения полимеров с молекулярной массой, превышающей  $10^6$  г/моль. Важным свойством комплексов, содержащих в лигандах фторированные ароматические фрагменты, является то, что под их действием полимеризация олефинов может протекать по т.н. «живому» механизму. В таких случаях становится возможным осуществление направленного синтеза полимеров с заданными характеристиками [2, 3]. Преимущество данных каталитических систем перед титан-магниевыми катализаторами заключается в том, что при их использовании может быть получен СВМПЭ с т.н. «распутанными» цепями, который перерабатывается в конечные изделия по наиболее экологически безопасному безрастворному методу [4].

В настоящей работе в реакции полимеризации этилена были изучены каталитические свойства пяти новых комплексов титана, содержащих полифторированные фенильные или нафтильные фрагменты (Рисунок 1).

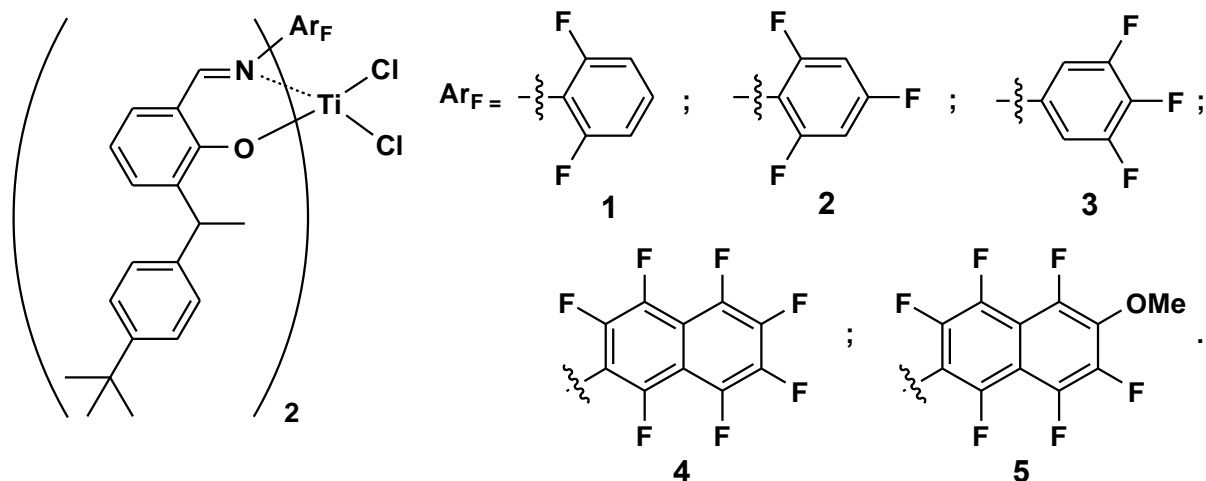


Рис. 1. Синтезированные феноксииминные фторсодержащие комплексы титана (Ar<sub>F</sub> – варьируемый арильный фрагмент)

Было обнаружено, что при активации модифицированным полиметилалюмоксаном ММАО-12 (отношение Al<sub>ММАО</sub>/Ti = 1000, 30°C, 1 ч, давление этилена 0,25 МПа, растворитель – толуол) катализаторы **1**, **2**, **4** и **5** проявляют среднюю активность (100-180 кгПЭ/гTi·МПа·ч) в суспензионной полимеризации. Более высокую активность показал комплекс **3**, содержащий 3,4,5-трифторфенильные фрагменты. На его примере

было исследовано влияние условий проведения полимеризации на активность катализатора и молекулярную массу получаемого полимера (Таблица 1).

**Таблица 1.** – Влияние условий проведения полимеризации на каталитическую активность комплекса **3**, выход и молекулярную массу реакторных порошков ПЭ

Опыт	T, °C	Давление этилена, МПа	Отношение Al <sub>ММАО</sub> /Ti	Выход ПЭ, г	Активность, кгПЭ/гTi·МПа·ч	M <sub>v</sub> , г/моль
1	30	0.25	250	1.48	146	4.7·10 <sup>5</sup>
2	30	0.25	500	3.17	312	3.8·10 <sup>5</sup>
3	30	0.25	1000	4.45	440	3.3·10 <sup>5</sup>
4	30	0.15	1000	2.78	454	1.7·10 <sup>5</sup>
5	30	0.35	1000	4.77	335	3.7·10 <sup>5</sup>
6	20	0.25	1000	3.50	344	3.0·10 <sup>5</sup>
7	50	0.25	1000	3.83	375	2.4·10 <sup>5</sup>
8	70	0.25	1000	1.57	154	1.8·10 <sup>5</sup>

Условия реакций: Толуол, 1 ч, 30 °C

Свойства насцентных порошков полиэтилена, синтезированных в одинаковых условиях (Al<sub>ММАО</sub>/Ti = 1000, 30°C, 1 ч, давление этилена 0,25 МПа, толуол) с использованием комплексов **1-5**, были исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и капиллярной вискозиметрии (Таблица 2).

**Таблица 2.** – Физико-химические характеристики порошков полиэтилена

ПЭ	Ar <sub>F</sub>	T плавления, °C		Кристалличность, %		M <sub>v</sub> , г/моль
		T <sub>1</sub> <sup>a</sup>	T <sub>2</sub> <sup>b</sup>	X <sub>1</sub> <sup>a</sup>	X <sub>2</sub> <sup>b</sup>	
ПЭ-1	2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	143.0	134.8	68.2	34.7	5,9·10 <sup>6</sup>
ПЭ-2	2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	142.9	134.0	64.4	31.7	4,8·10 <sup>6</sup>
ПЭ-3	3,4,5-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	135.3	136.3	67.6	55.8	3.3·10 <sup>5</sup>
ПЭ-4	C <sub>10</sub> F <sub>7</sub>	142.6	136.2	70.3	36.6	>21.3·10 <sup>6</sup>
ПЭ-5	6-MeO-C <sub>10</sub> F <sub>6</sub>	141.1	135.4	70.5	35.9	15.5·10 <sup>6</sup>

<sup>a</sup> - первое плавление, <sup>b</sup> - второе плавление

Из приведенных данных видно, что комплексы, содержащие полифторированные нафтильные группы или атомы фтора в *орто*-положениях N-фенильных фрагментов, позволяют получать сверхвысокомолекулярные полимеры. Все полученные ПЭ обладают высокой степенью кристалличности >64% и температурами плавления 135–143 °C.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710082-8).

#### Литература

1. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 283.
2. H. Makio, T. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1532.
3. H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2363.
4. S. Ronca, D. Romano, G. Forte, E. Andablo-Reyes, S. Rastogi, *Adv. Polym. Tech.*, 2012, **31**, 193.

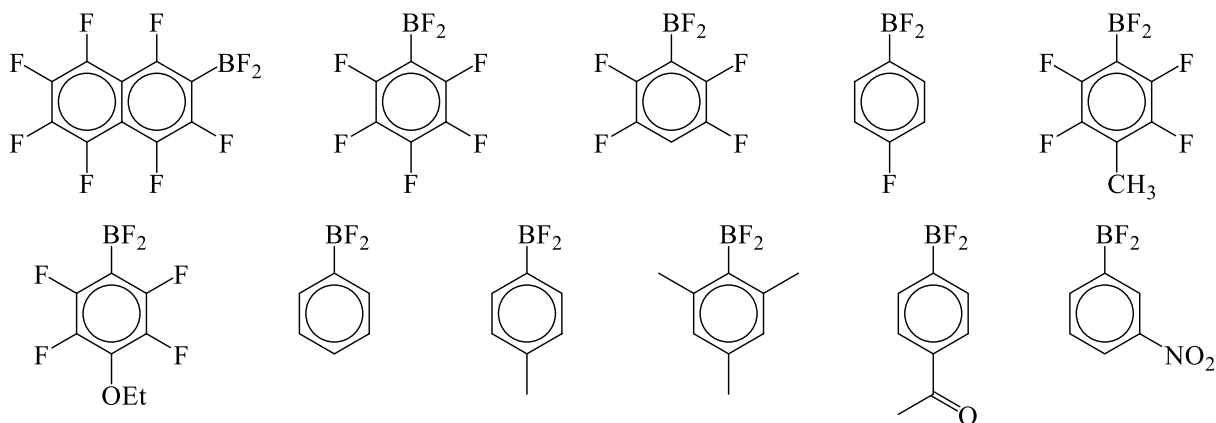
# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЯГКИХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА

*Шмаков М.М.<sup>1</sup>, Приходько С.А.<sup>1</sup>, Пешков Р.Ю.<sup>2</sup>, Адонин Н.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, Россия

В настоящее время, несмотря на колоссальный объем исследований, проведенных в области кислотного катализа, существует потребность в создании гомогенных мягких кислот Льюиса с управляемой кислотностью. В первую очередь это связано с тем, что их использование позволяет управлять селективностью кислотно-катализируемых процессов, протекающих по нескольким реакционным центрам. Одним из перспективных вариантов данных соединений являются арилдифторбораны (Рис. 1), так как варьирование ароматической структуры заместителя на атоме бора открывает возможность управления кислотностью атома бора, что, в свою очередь, влияет на каталитическую активность арилдифторборана.



**Рис. 1.** Примеры арилдифторборанов, полученных в ходе работы.

Имеющиеся на текущий момент работы по сравнению кислотности борорганических соединений на примере трис(арил)боранов демонстрируют прямую зависимость кислотности атома бора от степени фторирования ароматических колец [1]. Однако в литературе отсутствуют данные о кислотности арилборанов, имеющих в своей структуре функциональные группы, обладающие различными индуктивными и мезомерными эффектами, а также различной способностью к образованию донорно-акцепторных связей. Также, в литературе отсутствуют какие-либо данные о систематическом исследовании каталитических свойств арилдифторборанов.

В рамках настоящего доклада представлены результаты по разработке методов получения арилдифторборанов с управляемой кислотностью, а также исследованию взаимосвязи строения ароматического фрагмента данных соединений с их кислотными и каталитическими свойствами в модельных кислотно-катализируемых реакциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-43-543003 р мол\_а.

#### Литература

1. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coordin. Chem. Rev.* 2014, **270–271**, 75.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАЙЕНИТА В ХОДЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА

*Шуваракова Е.И., Бедило А.Ф., Чичкань А.С., Ильина Е.В.*

*Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия,*

Высокодисперсные оксидные системы находят широкое применение в современной химии, катализе, используются как высокоэффективные адсорбенты, функциональные добавки для полимеров, абразивных материалов и во многих других областях современных химических технологий. В то же время, синтез многих сложных оксидных материалов, в том числе алюминатов кальция со структурой майенита С12А7, обычно происходит только при высоких (больше 1000°С) температурах, когда происходит их спекание. При этом образцы майенита, в которых часть анионов кислорода замещена на анион-радикалы  $O^-$  или  $O_2^-$ , вызывают большой интерес благодаря высокой активности в процессах каталитического окисления [1].

Образцы С12А7 синтезировали по методике описанной ранее [2]. СаО, полученный разложением  $CaCO_3$  муфельной печи при температуре 700 °С, быстро засыпали при интенсивном перемешивании во взвесь, содержащую расчетное количество гидроксида алюминия в воде. Получающийся смешанный гидроксид высушивали и прокаливали на воздухе. Такая методика дает возможность существенно снизить температуру синтеза С12А7 и получать высокодисперсные нанокристаллические материалы с кристаллической структурой майенита и удельной поверхностью около 80 м<sup>2</sup>/г уже после прокалики при 500° С.

Активные центры на поверхности синтезированных оксидов исследовались методом ЭПР с использованием фенотиазина, тринитробензола и дифениламина в качестве спиновых зондов. Адсорбцию зондов проводили из растворов в толуоле с концентрацией  $2 \times 10^{-2}$  М. На поверхности всех исследованных образцов алюминатов кальция присутствовали наиболее слабые электроноакцепторные центры, способные ионизовать фенотиазин, а также электронодонорные центры, на которых образуются анион-радикалы тринитробензола.

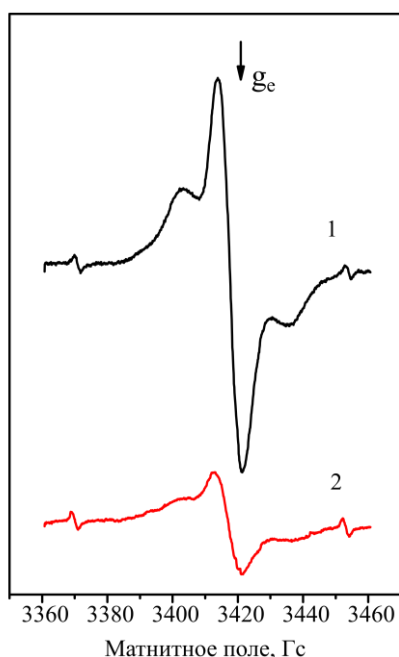
Известно, что дифениламин образует стабильные дифенилнитроксильные радикалы в растворе в присутствии пероксидов. Недавно было показано [3], что такие радикалы также могут образовываться при адсорбции дифениламина на поверхности образцов с фазой майенита. В настоящей работе такие радикалы также были обнаружены при адсорбции дифениламина на поверхности образцов алюминатов кальция, прокалённых при температурах 500 и 900°С (Рис. 1). На поверхности С12А7 их спектр характеризуется анизотропным триплетом с константой сверхтонкого расщепления на ядре азота  $A_{zz} = 16$  Гс. Их образование, по-видимому, свидетельствует о существовании заметных концентраций радикалов ОН или  $O^-$  на поверхности высокодисперсных образцов майенита. Большая концентрация активных центров на поверхности образца, прокаленного при температуре 500°С, связана с его более высокой удельной поверхностью. При этом концентрация радикальных центров, нормированная на единицу поверхности образца, оказалась в 2,5 раза выше после прокалики при температуре 900 °С.

Была исследована каталитическая активность нескольких образцов алюминатов кальция с разным соотношением Са/Аl в реакции дегидратации этилового спирта в проточном реакторе. Было обнаружено, что активность всех изученных образцов алюминатов кальция была примерно на 2 порядка ниже, чем у образца  $\gamma-Al_2O_3$ ,

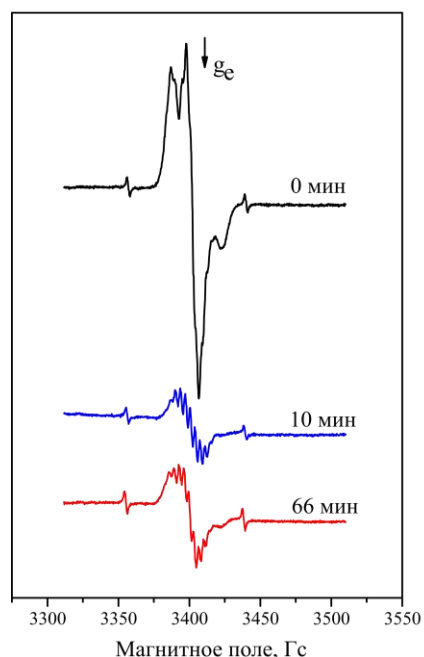
использованного для сравнения. При этом каталитическая активность алюминатов кальция уменьшалась с ростом соотношения Ca/Al.

В работе впервые показано исчезновение слабых электроноакцепторных центров в ходе реакции дегидратации этилового спирта на алюминатах кальция, в отличие от  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как видно из Рис. 2, катион-радикалы фенотиазина образуются при адсорбции этого зонда на образцах майенита, активированных в потоке аргона при температуре 250 °С. При этом на образцах майенита уже по истечении 10 минут реакции с этанолом такие центры полностью пропадают. Это коррелирует с их значительно более низкой каталитической активностью в реакции дегидратации этанола по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В то же время, на таких образцах нами впервые было обнаружено образование новых радикалов в результате отрыва атома водорода от атома азота в молекуле фенотиазина (Рис. 2). Наблюдаемый сигнал ЭПР хорошо описывается расщеплением на 4 протона с константой около 3,8 Гс и на одном атоме азота с константой примерно в 2 раза больше, что хорошо согласуется с предлагаемой структурой наблюдаемых радикалов. При этом центры, ответственные за протекание этого процесса, по-видимому, связанные с радикальными формами кислорода, сохранились на поверхности алюминатов кальция в ходе реакции с этиловым спиртом, как минимум в течение 1 часа.



**Рис. 1.** Спектры ЭПР, наблюдаемые на образцах C12A7, прокалённых при температурах 500°C (1) и 900°C (2), после адсорбции дифениламина.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР, наблюдаемые после адсорбции фенотиазина на образцах C12A7 сразу после активации при температуре 380°C и после последующей реакции с этанолом в течение 10 и 66 минут.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

#### Литература

1. I. Meza-Trujillo, F. Devred, E. M. Gaigneaux, *Mater. Res. Bull.* 2019, **119**, 110542.
2. I. V. Yakovlev, A. M. Volodin, E. S. Papulovskiy, A. S. Andreev, O. B. Lapina, *J. Phys. Chem. C* 2017, **212**, 22268.
3. A. M. Volodin, A. F. Bedilo, V. O. Stoyanovskii, V. I. Zaikovskii, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 2018, **9**, 558.

## ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ И ДЕЗАКТИВАЦИИ $\text{NiMo}/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА МЕТОДАМИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

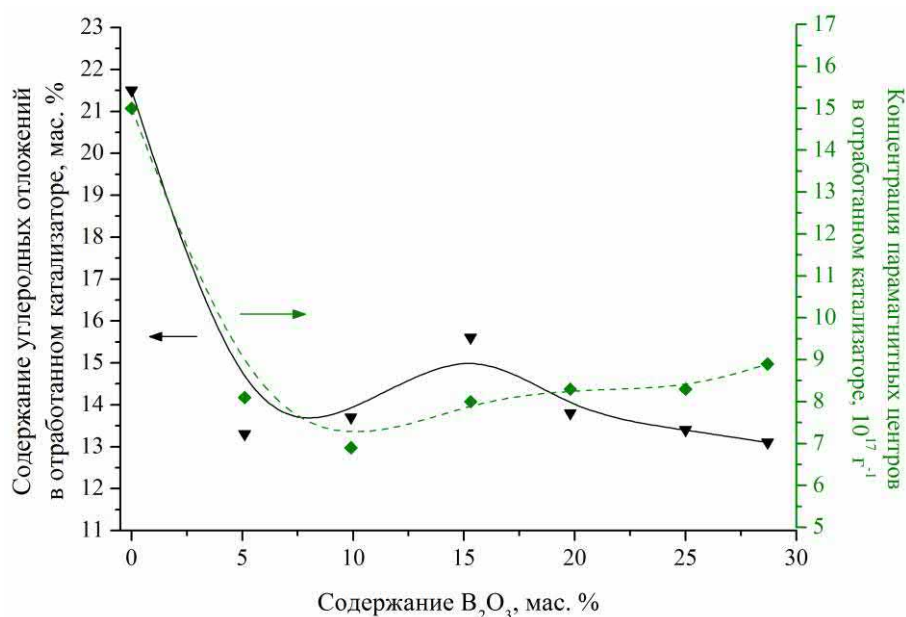
*Юрпалов В.Л., Непомнящий А.А., Дроздов В.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*

Растительные масла, содержащие в составе длинноцепочечные жирные кислоты с 8–24 атомами углерода, являются перспективным сырьем для получения экологически чистых компонентов дизельного топлива [1]. Одним из способов получения биотоплив из возобновляемого растительного сырья является каталитическая гидродеоксигенация на бифункциональных катализаторах [2]. В качестве катализаторов для процесса используется два типа систем: катализаторы на основе нанесенных благородных (Pt, Pd, Rh и др.) и переходных (Co, Ni и др.) металлов, а также традиционные Ni(Co)-Mo(W) катализаторы гидроочистки нефтяных средних дистиллятов [3]. При этом роль носителя чаще всего играет  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако кислотные центры оксида алюминия подвержены дезактивации азотом или углеродными отложениями, образующимся после длительного использования. Ранее для систем  $\text{NiMo}/\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  нами было показано [4], что метод ЭПР может эффективно применяться для определения типа и концентрации кислотных центров. При этом использование ЭПР-спектроскопии также позволило изучить структуру и получить информацию о содержании углеродных отложений на отработанных катализаторах. Полученные результаты согласуются с данными классического метода изучения дезактивированных катализаторов – термогравиметрического анализа. В общем случае комбинирование классических ЭПР-методик и подходов, основанных на применении молекул-зондов, позволяет расширить возможности исследования состава и структуры исходного / отработанного катализатора. Основной целью данной работы стало определение концентрации кислотных центров Бренстеда в исходных и содержания углеродных отложений в серии отработанных  $\text{NiMo}/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NiMo}/\text{VA}$ ) катализаторов гидродеоксигенации растительного масла и установление связи между структурой этих отложений и содержанием кислотных центров, определяемых методом спектроскопии ЭПР молекул-зондов перилена.

В работе исследована серия  $\text{NiMo}/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, содержащих от 0 до 30 мас. % модификатора  $\text{V}_2\text{O}_3$ , а также 4 мас. % Ni и 12 мас. % Mo. Изучены образцы, прошедшие испытания в процессе гидродеоксигенации растительного масла, методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термического анализа (ТГА-ДТА). Обнаружена корреляция массового содержания углеродных отложений (по данным ТГА) с концентрации парамагнитных центров, определяемых методом ЭПР в отработанных катализаторах (рисунок 1).





**Рис. 1.** Содержание углеродных отложений, регистрируемых методом ТГА в интервале 220–560 °С, и концентрация парамагнитных центров в отработанных катализаторах NiMo/BA, определенная методом ЭПР, в зависимости от содержания модификатора В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

С использованием метода ЭПР молекул-зондов перилена для исходного катализатора определена концентрация брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), которая линейно увеличивается с ростом содержания модификатора в образцах. Установлено, что изомеризующая способность образцов также линейно связана с концентрацией определяемых БКЦ. При этом вероятная причина дезактивации NiMo/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов связана не только с участием БКЦ в поликонденсации углеводородов, как было показано для вольфрамат-модифицированных систем прежде [4], но также существенное влияние оказывают побочные реакции на льюисовских кислотных центрах, которые характерны для образцов с содержанием оксида бора менее 15 мас. %.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

#### Литература

1. B. Sajjadi, A.A.A. Raman, H. A. Arandiyan, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, **63**, 62.
2. C. Kordulis, K. Bourikas, M. Gousi, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, *Appl. Catal., B.* 2016, **181**, 156.
3. B. Veriansyah, J.Y. Han, S.K. Kim, S.-A. Hong, Y.J. Kim, J.S. Lim, Y.-W. Shu, S.-G. Oh, J. Kim, *Fuel* 2012, **94**, 578.
4. V. L. Yurpalov, V. A. Drozdov, N. V. Antonicheva, A. A. Nepomnyashchiy, E. A. Buluchevskiy, A. V. Lavrenov, *Kinet. Catal.* 2019, **60**, 231.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ АМОРФНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Юртаева А.С., Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Гуляева Т.И., Доронин В.П.*

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская 54, Омск, Россия*

Аморфный алюмосиликат является одним из самых актуальных материалов, применяемых в области промышленного катализа. В каталитическом крекинге он входит в состав матрицы катализатора и выполняет несколько функций: регулирует ее кислотность, осуществляет первичный крекинг тяжелых молекул сырья, способствует перераспределению катионов натрия между цеолитом и аморфным алюмосиликатом, является хорошим связующим, снижает эрозионную активность катализатора крекинга по отношению к аппаратуре установок. С целью улучшения этих и других характеристик аморфный алюмосиликат подвергают модифицированию [1,2].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния металлов – магния и редкоземельных элементов (РЗЭ) в составе алюмосиликата на его физико-химические характеристики.

Синтез алюмосиликата проводили совместным осаждением окисей алюминия и кремния из растворов жидкого стекла и сернокислого алюминия. Процесс протекал в несколько стадий. Первая стадия включала в себя осаждение при смешении растворов жидкого стекла и сернокислого алюминия с добавлением серной кислоты при температуре 10-20°C в слабо щелочной среде. Синерезис проводили в щелочной среде путем добавления аммиачного раствора. Для обмена ионов натрия в алюмосиликате на ионы магния и РЗЭ осуществляли процесс активации алюмосиликата, который включал в себя три стадии, на каждой из которых образцы обрабатывали растворами соответствующих солей в течении 2 часов при постоянном перемешивании при температуре 35-50°C. Далее образцы промывали дистиллированной водой в 4 этапа.

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2020 («Micromeritics», США). Удельную площадь поверхности (СБЭТ) определяли методом БЭТ. Суммарное количество кислотных центров алюмосиликатов определяли методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака на высокоточном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 («Micromeritics»). Химический состав алюмосиликатов определяли, разлагая образцы в смеси неорганических кислот (серной, хлорной, фтористоводородной) с последующим анализом раствора методами атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu AA-6300 (Япония) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (AES-ICP) на приборе Varian 710-ES (США).

В работе приведены данные по влиянию условий осаждения на текстурные и кислотные характеристики аморфного алюмосиликата. Кроме того, показано, что с увеличением содержания оксида алюминия в алюмосиликате значительно снижается удельная поверхность.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

### Литература

1. К. А. Nadeina, et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, **223**, 22.
2. A. Corma, F. A Mocholí, *Applied Catalysis A: General*, 1992, **84**, 31.

## Список участников

**Авилов Артем Сергеевич**  
*ОмГТУ, Омск*  
E-mail: [artem.avilov.s@yandex.ru](mailto:artem.avilov.s@yandex.ru)

**Аглиуллин Марат Радикович**  
*ИНК РАН, Казань*  
E-mail: [maratradikovich@mail.ru](mailto:maratradikovich@mail.ru)

**Адонин Николай Юрьевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [adonin@catalysis.ru](mailto:adonin@catalysis.ru)

**Акимов Аким Сергеевич**  
*ИХН СО РАН, Томск*  
E-mail: [zerobox70@mail.ru](mailto:zerobox70@mail.ru)

**Аникеева Ирина Валерьяновна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [irina\\_anikeeva@inbox.ru](mailto:irina_anikeeva@inbox.ru)

**Афонникова Софья Дмитриевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [sonya.afonnikova@yandex.ru](mailto:sonya.afonnikova@yandex.ru)

**Бакшеев Евгений**  
*ООО "Экоальянс", г. Сыктывкар,*  
E-mail: [rzmetall102@gmail.com](mailto:rzmetall102@gmail.com)

**Бауман Юрий Иванович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [bauman@catalysis.ru](mailto:bauman@catalysis.ru)

**Бедило Александр Фёдорович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [bedilo@catalysis.ru](mailto:bedilo@catalysis.ru)

**Белопухов Евгений Александрович**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [eugebel@yandex.ru](mailto:eugebel@yandex.ru)

**Берескина Полина Анатольевна**  
*УрФУ, Екатеринбург*  
E-mail: [polibery001@yandex.ru](mailto:polibery001@yandex.ru)

**Бикметова Лилия Индусовна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [lbikmetova@mail.ru](mailto:lbikmetova@mail.ru)

**Борзилов Вадим Олегович**  
*ОмГУ, Омск*  
E-mail: [vadimborzilov@gmail.com](mailto:vadimborzilov@gmail.com)

**Борисов Вадим Андреевич**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [borisovtiger86@mail.ru](mailto:borisovtiger86@mail.ru)

**Боровкова Валентина Сергеевна**  
*ИХХТ СО РАН, Красноярск*  
E-mail: [bing0015@mail.ru](mailto:bing0015@mail.ru)

**Бугай Ольга Евгеньевна**  
*ОмГТУ, Омск*  
E-mail: [dzhikiya@ihcp.ru](mailto:dzhikiya@ihcp.ru)

**Булавченко Ольга Александровна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [isizy@catalysis.ru](mailto:isizy@catalysis.ru)

**Бухтияров Андрей Валерьевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [avb@catalysis.ru](mailto:avb@catalysis.ru)

**Быкова Елизавета Сергеевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [bykova.e@catalysis.ru](mailto:bykova.e@catalysis.ru)

**Валеев Константин Радикович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [Valeev@catalysis.ru](mailto:Valeev@catalysis.ru)

**Василевич Анастасия**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [vasilevich.ihcp@mail.ru](mailto:vasilevich.ihcp@mail.ru)

**Васютин Павел Романович**  
*РТУ МИРЭА, Москва*  
E-mail: [vasyтинpavel@yandex.ru](mailto:vasyтинpavel@yandex.ru)

**Ведров Николай Владимирович**  
*ООО "НКЗ", Новомичуринск*  
E-mail: [nikishina.tatyana@nkz-ooo.ru](mailto:nikishina.tatyana@nkz-ooo.ru)

**Верхов Валерий Александрович**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [valeriiverhov@mail.ru](mailto:valeriiverhov@mail.ru)

**Вигуль Дмитрий Олегович**  
*ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН  
Красноярск*  
E-mail: [beknman@gmail.com](mailto:beknman@gmail.com)

**Видяева Елена Владимировна**  
*ИГУ, Иркутск*  
E-mail: [elodia\\_fassade@mail.ru](mailto:elodia_fassade@mail.ru)

**Восмериков Александр Владимирович**  
*ИХН СО РАН, Томск*  
E-mail: [pika@ipc.tsc.ru](mailto:pika@ipc.tsc.ru)

**Восмериков Антон Александрович**  
*ИХН СО РАН, Томск*  
E-mail: [antonvosmerikov@gmail.com](mailto:antonvosmerikov@gmail.com)

**Вышегородцева Елена Васильевна**  
ТГУ, Томск  
E-mail: [vyshgorodtseva\\_elena@mail.ru](mailto:vyshgorodtseva_elena@mail.ru)

**Гайфуллина Эвелина Валерьевна**  
ЦНХТ ИК СО РАН, Омск  
E-mail: [gaifullina\\_aveli@mail.ru](mailto:gaifullina_aveli@mail.ru)

**Герус Юрий Юрьевич**  
НГТУ, Новосибирск  
E-mail: [yurygerus@yandex.ru](mailto:yurygerus@yandex.ru)

**Гилязутдинов Дамир**  
ЦНХТ ИК СО РАН, Омск  
E-mail: [damir\\_gilyazutdinov@mail.ru](mailto:damir_gilyazutdinov@mail.ru)

**Глазов Никита Александрович**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [n.a.glazov@gmail.com](mailto:n.a.glazov@gmail.com)

**Глыздова Дарья Владимировна**  
ЦНХТ ИК СО РАН, Омск  
E-mail: [omsk-glyzdova@mail.ru](mailto:omsk-glyzdova@mail.ru)

**Голубь Федор Сергеевич**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [Sok54rus@gmail.com](mailto:Sok54rus@gmail.com)

**Голяшова Ксения Евгеньевна**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [g.k.e.95@mail.ru](mailto:g.k.e.95@mail.ru)

**Горбунова Оксана Валерьевна**  
ЦНХТ ИК СО РАН, Омск  
E-mail: [oxana\\_gorbunova@inbox.ru](mailto:oxana_gorbunova@inbox.ru)

**Горюнова Вероника Дмитриевна**  
ИрННТУ, Иркутск  
E-mail: [veronic-g@mail.ru](mailto:veronic-g@mail.ru)

**Грабченко Мария Владимировна**  
ТГУ, Томск  
E-mail: [marygra@mail.ru](mailto:marygra@mail.ru)

**Гусаченко Егор Алексеевич**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [gusachenko@catalysis.ru](mailto:gusachenko@catalysis.ru)

**Демидова Юлия Сергеевна**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [demidova@catalysis.ru](mailto:demidova@catalysis.ru)

**Джикия Ольга Владимировна**  
ЦНХТ ИК СО РАН, Омск  
E-mail: [dzhikiya@ihcp.ru](mailto:dzhikiya@ihcp.ru)

**Дубинин Максим Евгеньевич**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [oak987@mail.ru](mailto:oak987@mail.ru)

**Евдокимов Михаил Валерьевич**  
ТГУ, Томск  
E-mail: [chem.evdokimov@yandex.ru](mailto:chem.evdokimov@yandex.ru)

**Евсин Дмитрий Владимирович**  
ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, Омск  
E-mail: [evsindv@stud.omsu.ru](mailto:evsindv@stud.omsu.ru)

**Евтушкова Ангелина Алексеевна**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [a.evtushkova@g.nsu.ru](mailto:a.evtushkova@g.nsu.ru)

**Еникеева Лениза Васимовна**  
НГУ, Новосибирск  
E-mail: [leniza.enikeeva@yandex.ru](mailto:leniza.enikeeva@yandex.ru)

**Загузин Александр Сергеевич**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [zaguzin@catalysis.ru](mailto:zaguzin@catalysis.ru)

**Запевалова Евгения Сергеевна**  
ЦНХТ ИК СО РАН, Омск  
E-mail: [e.s.zapevalova@chemomsu.ru](mailto:e.s.zapevalova@chemomsu.ru)

**Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич**  
Чирчикский ГПИ, Чирчик,  
Узбекистан  
E-mail: [bulak2000@yandex.ru](mailto:bulak2000@yandex.ru)

**Зубков Александр Вадимович**  
ТГУ, Томск  
E-mail: [zubkov.chem@gmail.com](mailto:zubkov.chem@gmail.com)

**Игнатов Александр Сергеевич**  
НГТУ, Новосибирск  
E-mail: [Allex-ign@yadnex.ru](mailto:Allex-ign@yadnex.ru)

**Ильина Екатерина Владимировна**  
ИК СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [evi@catalysis.ru](mailto:evi@catalysis.ru)

**Иовик Юлия Александровна**  
ИХН СО РАН, Томск  
E-mail: [jiuseppe@gmail.com](mailto:jiuseppe@gmail.com)

**Ионин Владислав Александрович**  
ИХХТ СО РАН, Красноярск  
E-mail: [ionin.va@icct.krasn.ru](mailto:ionin.va@icct.krasn.ru)

**Иост Кристина Николаевна**  
ЦНХТ ИК СО РАН, Омск  
E-mail: [iost.k.n@mail.ru](mailto:iost.k.n@mail.ru)

**Казакова Ольга Алексеевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [o.a.kazakova@yandex.com](mailto:o.a.kazakova@yandex.com)

**Каичев Василий Васильевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [vvk@catalysis.ru](mailto:vvk@catalysis.ru)

**Калашников Иван**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [ivenxv@mail.ru](mailto:ivenxv@mail.ru)

**Карпова Татьяна Равильевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [ktr@ihcp.ru](mailto:ktr@ihcp.ru)

**Кенжин Роман Мугарамович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [romankenzhin@catalysis.ru](mailto:romankenzhin@catalysis.ru)

**Кибис Лидия Сергеевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [kibis@catalysis.ru](mailto:kibis@catalysis.ru)

**Клюса Марина Александровна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [kma@catalysis.ru](mailto:kma@catalysis.ru)

**Княжева Ольга Алексеевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [knyazheva@ihcp.ru](mailto:knyazheva@ihcp.ru)

**Кобзарь Елена Олеговна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [kbzlenu@mail.ru](mailto:kbzlenu@mail.ru)

**Ковалев Евгений Павлович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [kovalev-e@bk.ru](mailto:kovalev-e@bk.ru)

**Ковеза Владислав Анатольевич**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [koveza.vladislav@yandex.ru](mailto:koveza.vladislav@yandex.ru)

**Козлов Владимир**  
*ИХН СО РАН, ТГУ, Томск*  
E-mail: [kozlov\\_vv2004@mail.ru](mailto:kozlov_vv2004@mail.ru)

**Козлов Денис Владимирович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [kdv@catalysis.ru](mailto:kdv@catalysis.ru)

**Коновалова Валерия Павловна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [v.konovalova@g.nsu.ru](mailto:v.konovalova@g.nsu.ru)

**Коренюк Алина Юрьевна**  
*НГТУ, Новосибирск*  
E-mail: [alineks.07@mail.ru](mailto:alineks.07@mail.ru)

**Корниенко Наталья Викторовна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [medugli@ihcp.ru](mailto:medugli@ihcp.ru)

**Корусенко Петр Михайлович**  
*ОНЦ СО РАН, ОмГТУ, Омск*  
E-mail: [korusenko@obisp.oscsbras.ru](mailto:korusenko@obisp.oscsbras.ru)

**Коскин Антон Павлович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [ktony@ngs.ru](mailto:ktony@ngs.ru)

**Кохановская Ольга Андреевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [kokolga@yandex.ru](mailto:kokolga@yandex.ru)

**Кошечкина Юлия Олеговна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [id32335097@gmail.com](mailto:id32335097@gmail.com)

**Кремнева Анна Михайловна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [amtsapina@catalysis.ru](mailto:amtsapina@catalysis.ru)

**Кривцов Евгений Борисович**  
*ИХН СО РАН, Томск*  
E-mail: [john@ipc.tsc.ru](mailto:john@ipc.tsc.ru)

**Кривцова Надежда Игоревна**  
*НИ ТПУ, Томск*  
E-mail: [krivtcovani@mail.ru](mailto:krivtcovani@mail.ru)

**Куватова Резеда Зигатовна**  
*ИНК РАН, Казань*  
E-mail: [kuvatova2010@mail.ru](mailto:kuvatova2010@mail.ru)

**Кузнецов Борис Николаевич**  
*ИХХТ СО РАН, Красноярск*  
E-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)

**Куренкова Анна Юрьевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [tanselletootall@gmail.com](mailto:tanselletootall@gmail.com)

**Курохтина Анна Аркадьевна**  
*ИГУ, Иркутск*  
E-mail: [anna\\_arkadyevna@mail.ru](mailto:anna_arkadyevna@mail.ru)

**Лагода Надежда Александровна**  
*ИГУ, Иркутск*  
E-mail: [nalagoda@yandex.ru](mailto:nalagoda@yandex.ru)

**Лазарев Михаил Константинович**  
*НГУ, Новосибирск*  
E-mail: [mix1377@gmail.com](mailto:mix1377@gmail.com)

**Ларина Елизавета Владимировна**  
*ИГУ, Иркутск*  
E-mail: [tendu90@mail.ru](mailto:tendu90@mail.ru)

**Ларичев Юрий Васильевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [ylarichev@gmail.com](mailto:ylarichev@gmail.com)

**Леонтьева Наталья Николаевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [science@ihcp.ru](mailto:science@ihcp.ru)

**Липин Петр Владимирович**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [lipin@ihcp.ru](mailto:lipin@ihcp.ru)

**Лихолобов Владимир Александрович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [likh@mail.ru](mailto:likh@mail.ru)

**Ложников Вячеслав Евгеньевич**  
*ОмГУ им. Ф.М.Достоевского, Омск*  
E-mail: [vereskanthem@gmail.com](mailto:vereskanthem@gmail.com)

**Лутошкин Максим Александрович**  
*ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*  
E-mail: [maximfu@yahoo.com](mailto:maximfu@yahoo.com)

**Майлин Максим Викторович**  
*НИ ТПУ, Томск*  
E-mail: [maylin\\_max@mail.ru](mailto:maylin_max@mail.ru)

**Марковская Дина Валерьевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [chimik17@mail.ru](mailto:chimik17@mail.ru)

**Милордов Дмитрий**  
*ИОФХ им А.Е. Арбузова, Казань*  
E-mail: [milordoff@ya.ru](mailto:milordoff@ya.ru)

**Минзагирова Алсу**  
*КНИТУ, Казань*  
E-mail: [uborisova@gmail.com](mailto:uborisova@gmail.com)

**Мироненко Роман Михайлович**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [ch-mrm@mail.ru](mailto:ch-mrm@mail.ru)

**Мирошникова Ангелина Викторовна**  
*ИХХТ СО РАН, Красноярск*  
E-mail: [miroshnikova.av@icct.krasn.ru](mailto:miroshnikova.av@icct.krasn.ru)

**Михеева Наталья Николаевна**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [natlitv93@yandex.ru](mailto:natlitv93@yandex.ru)

**Мусин Ленар Инарикович**  
*КазНЦ РАН, Казань*  
E-mail: [777lenar@list.ru](mailto:777lenar@list.ru)

**Мухин Виктор Михайлович**  
*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*  
E-mail: [victormukhin@yandex.ru](mailto:victormukhin@yandex.ru)

**Насуллаев Хикматулло Абдулазизович**  
*Узбекский НИХФИ, Ташкент*  
*Узбекистан*  
E-mail: [kh.a.nasullaev@gmail.com](mailto:kh.a.nasullaev@gmail.com)

**Непомнящий Александр Андреевич**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [himik@ihcp.ru](mailto:himik@ihcp.ru)

**Нищаклова Алина Дмитриевна**  
*ИНХ СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [nishchakova@niic.nsc.ru](mailto:nishchakova@niic.nsc.ru)

**Огурцова Диана Николаевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [d.n.ogurtsova@chemomsu.ru](mailto:d.n.ogurtsova@chemomsu.ru)

**Омаров Шамиль Омарович**  
*СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург*  
E-mail: [omarovsho@technolog.edu.ru](mailto:omarovsho@technolog.edu.ru)

**Осипов Алексей Романович**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [Dysprozii666@gmail.com](mailto:Dysprozii666@gmail.com)

**Охлопкова Людмила Борисовна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [mila65@catalysis.ru](mailto:mila65@catalysis.ru)

**Панафидин Максим Андреевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [mpanafidin@catalysis.ru](mailto:mpanafidin@catalysis.ru)

**Плехова Кристина Сергеевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [kristina.plekhova95@mail.ru](mailto:kristina.plekhova95@mail.ru)

**Потапенко Ксения**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [kozlova@catalysis.nsk.su](mailto:kozlova@catalysis.nsk.su)

**Потемкин Дмитрий Игоревич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [potema@catalysis.ru](mailto:potema@catalysis.ru)

**Потылицына Арина Романовна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [arina231299@mail.ru](mailto:arina231299@mail.ru)

**Прибыльский Георгий Витальевич**  
*ООО "Центр Технологий Лантан",  
Новосибирск*  
E-mail: [pribylsky@ctlanthan.com](mailto:pribylsky@ctlanthan.com)

**Приходько Сергей Александрович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [spri@catalysis.ru](mailto:spri@catalysis.ru)

**Радайкин Дмитрий Геннадьевич**  
*ИрГТУ, Иркутск*  
E-mail: [dima19980219@gmail.com](mailto:dima19980219@gmail.com)

**Ревякин Михаил Евгеньевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [misha\\_biysk@mail.ru](mailto:misha_biysk@mail.ru)

**Родикова Юлия Анатольевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [rodikova@catalysis.ru](mailto:rodikova@catalysis.ru)

**Романова Татьяна Сергеевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [t.romanova6@catalysis.ru](mailto:t.romanova6@catalysis.ru)

**Сайбулина Элина Рафаэлевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [e.r.saybulina@chemomsu.ru](mailto:e.r.saybulina@chemomsu.ru)

**Салиев Алексей Николаевич**  
*ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск*  
E-mail: [saliev.aleksei@yandex.ru](mailto:saliev.aleksei@yandex.ru)

**Салиев Алексей Николаевич**  
*ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск*  
E-mail: [saliev.aleksei@yandex.ru](mailto:saliev.aleksei@yandex.ru)

**Свириденко Никита Николаевич**  
*ИХН СО РАН, Томск*  
E-mail: [dark\\_Elf26@mail.ru](mailto:dark_Elf26@mail.ru)

**Селиванова Александра Васильевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [avselivanova@catalysis.ru](mailto:avselivanova@catalysis.ru)

**Селиванова Наталья Вячеславна**  
*ИК СО РАН*  
E-mail: [natas@catalysis.ru](mailto:natas@catalysis.ru)

**Сен Анатолий Челсеуевич**  
*ООО "Производственная Компания  
Лантан",*

*Новосибирск*  
E-mail: [a.sen@ctlanthan.com](mailto:a.sen@ctlanthan.com)

**Симонов Михаил Николаевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [smike@catalysis.ru](mailto:smike@catalysis.ru)

**Смирнова Надежда Сергеевна**  
*ИОНХ РАН, Москва*  
E-mail: [felisine@gmail.com](mailto:felisine@gmail.com)

**Степанов Андрей Александрович**  
*ИХН СО РАН, Томск*  
E-mail: [stepanov153@yandex.ru](mailto:stepanov153@yandex.ru)

**Степанова Людмила Николаевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [Lchem@yandex.ru](mailto:Lchem@yandex.ru)

**Сычев Валентин Владимирович**  
*ИХХТ СО РАН, Красноярск*  
E-mail: [sychovmail@gmail.com](mailto:sychovmail@gmail.com)

**Сычѳв Сергей Анатольевич**  
*ООО "НКЗ", Новомичуринск*  
E-mail: [nikishina.tatyana@nkz-ooo.ru](mailto:nikishina.tatyana@nkz-ooo.ru)

**Таран Оксана Павловна**  
*ИХХТ СО РАН*  
E-mail: [oxanap@bk.ru](mailto:oxanap@bk.ru)

**Таратайко Алексей Владимирович**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [taratayko1997@mail.ru](mailto:taratayko1997@mail.ru)

**Темерев Виктор Леонидович**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [tvls@rambler.ru](mailto:tvls@rambler.ru)

**Тен Сергей**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [rip\\_richard@mail.ru](mailto:rip_richard@mail.ru)

**Тимофеев Константин Леонидович**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [kvintkl@gmail.com](mailto:kvintkl@gmail.com)

**Трегубенко Валентина Юрьевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [kalinina\\_ihcp1@mail.ru](mailto:kalinina_ihcp1@mail.ru)

**Тюменцев Антон Юрьевич**  
*НИ ТПУ, Томск*  
E-mail: [mr.anton.tyumentsev@mail.ru](mailto:mr.anton.tyumentsev@mail.ru)

**Уразов Хошим Хошимович**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [urazovhh@gmail.com](mailto:urazovhh@gmail.com)

**Федорова Валерия Евгеньевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [lerynchik1995@mail.ru](mailto:lerynchik1995@mail.ru)

**Федорова Евгения Дмитриевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [jane@ihcp.ru](mailto:jane@ihcp.ru)

**Федорова Евгения Дмитриевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [evgeniya408@mail.ru](mailto:evgeniya408@mail.ru)

**Филоненко Анна Викторовна**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [ann.filonenko@yandex.ru](mailto:ann.filonenko@yandex.ru)

**Филоненко Анна Викторовна**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [ann.filonenko@yandex.ru](mailto:ann.filonenko@yandex.ru)

**Фионов Юрий Александрович**  
*РУДН, Москва*  
E-mail: [fionovyurii@icloud.com](mailto:fionovyurii@icloud.com)

**Хайруллина Зульфия Рустамовна**  
*УГНТУ, Уфа*  
E-mail: [zul93@yandex.ru](mailto:zul93@yandex.ru)

**Черепанова Светлана Витальевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [svch@catalysis.ru](mailto:svch@catalysis.ru)

**Чернова Ульяна Вадимовна**  
*ИНХ СО РАН, Томск*  
E-mail: [chernova489@gmail.com](mailto:chernova489@gmail.com)

**Черных Мария Владимировна**  
*ТГУ, Томск*  
E-mail: [msadlivskaya@mail.ru](mailto:msadlivskaya@mail.ru)

**Чеснокова Наталья Михайловна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [kochurova@catalysis.ru](mailto:kochurova@catalysis.ru)

**Четырин Игорь Анатольевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [chia@catalysis.ru](mailto:chia@catalysis.ru)

**Чичкань Александра Сергеевна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [AlexCsh@yandex.ru](mailto:AlexCsh@yandex.ru)

**Чумаченко Юлия Александровна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [juliana@ihcp.ru](mailto:juliana@ihcp.ru)

**Шабалин Антон Юрьевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [antony.shabalin@gmail.com](mailto:antony.shabalin@gmail.com)

**Шкуренко Виолетта Андреевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [letter.89@mail.ru](mailto:letter.89@mail.ru)

**Шляхтина Александра Сергеевна**  
*НГТУ, Новосибирск*  
E-mail: [alexandra\\_issakova@mail.ru](mailto:alexandra_issakova@mail.ru)

**Шмаков Михаил Михайлович**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [shmakov@catalysis.ru](mailto:shmakov@catalysis.ru)

**Шмидт Александр Федорович**  
*ИГУ, Иркутск*  
E-mail: [aschmidt@chem.isu.ru](mailto:aschmidt@chem.isu.ru)

**Шуваракова Екатерина Игоревна**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [katerina.shuv@gmail.com](mailto:katerina.shuv@gmail.com)

**Юрпалов Вячеслав Леонидович**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [yurpalovv@mail.ru](mailto:yurpalovv@mail.ru)

**Юртаева Арина Сергеевна**  
*ЦНХТ ИК СО РАН, Омск*  
E-mail: [arina.iurtaeva@mail.ru](mailto:arina.iurtaeva@mail.ru)

**Ющенко Дмитрий Юрьевич**  
*ИК СО РАН, Новосибирск*  
E-mail: [dyy@catalysis.ru](mailto:dyy@catalysis.ru)

**Яковенко Роман Евгеньевич**  
*ЮРГТУ(НПИ), Новочеркасск*  
E-mail: [jakovenko@lenta.ru](mailto:jakovenko@lenta.ru)



## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Пленарные лекции</b> .....	5
<b>Адонин Н.Ю.</b> КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ АРИЛБОРАНОВ.....	7
<b>Анаников В.П.</b> ПРОГРЕСС В РАЗВИТИИ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА.....	8
<b>Булавченко О.А.</b> ПРИМЕНЕНИЕ <i>IN SITU</i> РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	10
<b>Булучевский Е.А.</b> , Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Непомнящий А.А., Федорова Е.А. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО И КИНЕТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ. НОВЫЕ ПРИМЕРЫ.....	10-1
<b>Бухтияров А.В.</b> ПРИМЕНЕНИЕ РФЭС СИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	11
<b>Водянкина О.В.</b> НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ БИОВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ.....	13
Веселовская Ж.В., Грекова А.Д., Грибов Е.Н., Козлова Е.А., Лебедева М.В., Люлюкин М.Н., Марковская Д.В., Нецкина О.В., Ощепков А.Г., Селищев Д.С., <b>Козлов Д.В.</b> КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАПАСАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИИ.....	15
<b>Кузнецов Б.Н.</b> ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ (БИОРЕФАЙНЕРИ) ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ.....	16
<b>Леонтьева Н.Н.</b> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОГРАММ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛОВ.....	18
Лихолобов В.А., <b>Мироненко Р.М.</b> , Бельская О.Б. КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА .....	20

<b>Мухин В.М.</b> РОЛЬ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ЗАЩИТЕ БИОСФЕРЫ И НОВЫЕ РОССИЙСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА.....	22
<b>Таран О.П.</b> ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ ДО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ОДНОЭЛЕКТРОННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ КАК КРАЕУГОЛЬНЫ КАМЕНЬ НА ПУТИ СОЗДАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ИСКУССТВЕННОГО ФОТОСИНТЕЗА И РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ НА ВОДОРОД И КИСЛОРОД.....	—
<b>Секция I. Кинетика и катализ.....</b>	24
<b>Бауман Ю.И.</b> , Ковтун Б.Э., Ермоленко В.А., Руднева Ю.В., Серкова А.Н., Мишаков И.В., Шубин Ю.В., Ведягин А.А. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СПЛАВНЫХ Ni-M (M = Cr, Mo) ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	25
<b>Бикметова Л.И.</b> , Затолокина Е.В., Казанцев К.В., Джикия О.В., Смоликов М.Д., Белый А.С. МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В НАНЕСЕННЫХ СУЛЬФАТЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА.....	27
<b>Бугай О.Е.</b> , Джикия О.В., Смоликов М.Д., Муромцев И.В., Белый А.С. МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ГАЛЛИЯ НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ.....	29
<b>Быкова Е.С.</b> , Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С., Сайко А.В., Данилова И.Г., Чесалов Ю.А., Герасимов Е.Ю. НОВЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В CoMo КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ.....	30
<b>Валеев К.Р.</b> , Тихов С.Ф., Минюкова Т.П., Черепанова С.В., Саланов А.Н., Яковлев И.В., Лапина О.В. КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ПРОДУКТОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МЕЛЬНИЦАХ.....	31

<b><u>Васютин П.Р.</u></b> , Лагунова Е.А., Гордиенко Ю.А., Ивакин Ю.Д., Синев М.Ю. ОБРАБОТКА В СУБ- И СВЕРКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	33
Трегубенко В.Ю., <b><u>Веретельников К.В.</u></b> , Белый А.С. ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РИФОРМИНГА С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА.....	35
<b><u>Восмериков А.А.</u></b> , Восмерикова Л.Н., Данилова И.Г. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА Zn-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА ТИПА MF1.....	37
<b><u>Гайфуллина Э.В.</u></b> , Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. ВЛИЯНИЕ СМЕШАННОГО Me, Mg-Al ОКСИДА В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СОВМЕСТНЫЙ КРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛОМ.....	39
<b><u>Глазов Н.А.</u></b> , Дик П.П., Загоруйко А.Н. ОПТИМИЗИРОВАННЫЙ МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ.....	41
<b><u>Глыздова Д.В.</u></b> , Афонасенко Т.Н., Шляпин Д.А. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ Pd-Ag/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭТИЛЕН.....	43
<b><u>Голяшова К.Е.</u></b> , Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ УГОЛЬНЫХ ТЭЦ.....	45
<b><u>Горюнова В.Д.</u></b> , Ниндакова Л.О. АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА НА РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ХИРАЛЬНОГО ДИАМИНА.....	47
<b><u>Гусаченко Е.А.</u></b> , Люлюкин М.Н., Козлов Д.В. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАЗМЫ КОРОННОГО РАЗРЯДА И/ИЛИ ОЗОНА.....	48
Симакова И.Л., <b><u>Демидова Ю.С.</u></b> , Приходько С.А., Симонов М.Н., Niphadkar P.S., Vokade V.V. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ В ГИДРИРОВАНИИ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА Ir КАТАЛИЗАТОРАХ.....	50
Симакова И.Л., Симонов М.Н., Приходько С.А., <b><u>Демидова Ю.С.</u></b> , Niphadkar P.S., Vokade V.V. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО РАСТВОРА ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КОНВЕРСИИ D-ФРУКТОЗЫ.....	52

<b><u>Дубинин М.Е.</u></b> , Казаков М.О., Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Надеина К.А., Голубев И.С., Дик П.П., Климов О.В., Носков А.С. БИЦЕОЛИТНЫЕ Pt/USY-ZSM-23 КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ С УЛУЧШЕННЫМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ.....	54
<b><u>Евдокимов М.В.</u></b> , Салаева А.А., Мамонтов Г.В. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА НА АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕДЬЮ.....	56
<b><u>Загузин А.С.</u></b> , Романенко А.В., Славинская Е.М., Боронин А.И. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ И ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И Pt, Pd КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	58
<b><u>Зиядуллаев О.Э.</u></b> , Абдурахманова С.С., Отамаухамедова Г.К., Икрамов А., Абдунабиева К.А., Тиркашева С.И. ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИНИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ, АРОМАТИЧЕСКИХ, ЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА.....	60
<b><u>Игнатов А.С.</u></b> , Верниковская Н.В., Чумаченко В.А. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА В ЗАКИСЬ АЗОТА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ.....	62
<b><u>Иовик Ю.А.</u></b> , Кривцов Е.Б. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НПР Mo НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ОКИСЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ.....	64
<b><u>Казакова О.А.</u></b> , Голинский Д.В., Кроль О.В., Федоров А.Е., Затолокина Е.В., Виниченко Н.В., Белый А.С. НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА С УГЛЕВОДОРОДАМИ РАЗНЫХ КЛАССОВ НА АЛЮМОПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ.....	66
<b><u>Княжева О.А.</u></b> , Бакланова О.Н., Булучевский Е.А., Журавлева М.В., Лавренов А.В. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН НА ОКИСЛЕННОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ.....	68
<b><u>Кобзарь Е.О.</u></b> , Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И. НИКЕЛЬ СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ.....	70
<b><u>Ковалёв Е.П.</u></b> , Лазарева Е.В., Бондарева В.М., Свинцицкий Д.А., Ищенко А.В., Марчук А.С., Кардаш Т.Ю. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА MoVTeNbO КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА.....	72

<b><u>Ковеза В.А.</u></b> , Кошечая Ю.О., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ Pd-M/«СИБУНИТ» КАТАЛИЗАТОРОВ (M: Mo, Ga, Zn) В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА.....	74
<b><u>Коренюк А.Ю.</u></b> , Шляхтина А.С., Матус Е.В., Сухова О.Б., Керженцев М.А. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $(Ce_{1-x}M_x)_{0.8}Ni_{0.2}O_y$ (M = La, Mg) В РЕАКЦИИ ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА.....	76
<b><u>Кошечая Ю.О.</u></b> , Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ПЛАТИНЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Pt/25%WO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА.....	77
Охлопкова Л.Б., <b><u>Кравченко К.А.</u></b> , Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛ-3-БУТИН-2-ОЛА В МИКРОКАПИЛЛЯРНОМ РЕАКТОРЕ. ЭФФЕКТ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ.....	79
<b><u>Куренкова А.Ю.</u></b> , Козлова Е.А. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ СУСПЕНЗИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	81
Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Видяева Е.В., <b><u>Лагода Н.А.</u></b> РЕАКЦИЯ МИЦОРОКИ-ХЕКА: КЛАССИЧЕСКИЙ ИЛИ КООПЕРАТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ.....	83
<b><u>Ларичев Ю.В.</u></b> РАЗВИТИЕ НОВЫХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	84
<b><u>Липин П.В.</u></b> , Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛОМ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА.....	85
<b><u>Марковская Д.В.</u></b> , Журенок А.В., Козлова Е.А. ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА: ПЕРЕХОД ОТ АКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ К ФОТОЭЛЕКТРОДАМ.....	87
<b><u>Мироненко Р.М.</u></b> , Бельская О.Б., Талзи В.П., Лихолобов В.А. МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ФУРФУРОЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/C.....	89
<b><u>Мирошникова А.В.</u></b> , Шарыпов В.И., Барышников С.В., Маляр Ю.Н., Яковлев В.А., Таран О.П., Кузнецов Б.Н. ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТАНОЛЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ NiCu/SiO <sub>2</sub> и NiCuMo/SiO <sub>2</sub> .....	91

<b><u>Михеева Н.Н.</u></b> , Зайковский В.И., Мамонтов Г.В. РАЗРАБОТКА Ag-SrO <sub>2</sub> /SBA-15 СОРБЕНТОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	93
<b><u>Насуллаев Х.А.</u></b> , Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Саидов У.Х., Гуломов Ш.Т., Ведров Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЕНТОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ РИФОРМИНГА ОТ HCL.....	95
<b><u>Насуллаев Х.А.</u></b> , Юнусов М.П., Хакназарова М.Ш., Курбанова Д., Гуломов Ш.Т., Абдурахманова И.С. СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКОГО И ГАЗООБРАЗНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.....	96
<b><u>Осипов А.Р.</u></b> , Сигаева С.С., Темерев В.Л., Шляпин Д.А. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА РЕЗИСТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОДУКТЫ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА С ЛЁГКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ.....	97
<b><u>Потемкин Д.И.</u></b> , Усков С.И., Горлова А.М., Снытников П.В., Брайко А.С., Кириллов В.А., Загоруйко А.Н., Собянин В.А. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ....	99
<b><u>Приходько С.А.</u></b> , Шмаков М.М., Дёмина В.Г., Клименко А.С., Шабалин А.Ю., Адонин Н.Ю. ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.....	100
<b><u>Радайкин Д.Г.</u></b> , Страхов В.О., Ниндакова Л.О. ГИДРИРОВАНИЕ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА АЦЕТАМИДОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ НА НАНОЧАСТИЦАХ РОДИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ (-)- ЦИНХОНИДИНОМ.....	102
<b><u>Ревякин М.Е.</u></b> , Казаков М.О., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Данилова И.Г., Кондрашев Д.О., Головачев В.А., Клейменов А.В., Ведерников О.С., Климов О.В., Носков А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПРОПИТОЧНОГО РАСТВОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NiMo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА.....	103
<b><u>Родикова Ю.А.</u></b> , Жижина Е.Г. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В 2,5-ДИФОРМИЛФУРАН В ПРИСУТСТВИИ RMoV ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ....	105
<b><u>Романова Т.С.</u></b> , Надеина К.А., Казаков М.О., Герасимов Е.Ю., Пахарукова В.П., Сайко А.В., Ковальская А.А., Климов О.В., Носков А.С. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ NiMo/Si-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕДГИДРООЧИСТКИ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПОВЫШЕННОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ЦЕЛЕВЫХ РЕАКЦИЯХ.....	107

<b><u>Сайбулина Э.Р.</u></b> , Федорова Е.Д., Булучевский Е.А., Булучевская Л.А., Лавренов А.В. ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/ZSM-22.....	109
<b><u>Салиев А.Н.</u></b> ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СПОСОБА ГАЗИФИКАЦИИ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ЗАДАННЫМ ОТНОШЕНИЕ Н <sub>2</sub> /СО.....	111
<b><u>Свириденко Н.Н.</u></b> , Восмерилов А.В., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ.....	113
<b><u>Селиванова Н.В.</u></b> , Ларичев Ю.В., Бердникова П.В., Пай З.П. ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЛАГОПРИЯТНОЕ ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ Q <sub>3</sub> {PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> }.....	115
<b><u>Симакова И.Л.</u></b> , Приходько С.А., Демидова Ю.С., Симонов М.Н., Курченко Ю.В., Niphadkar P.S., Bokade V.V. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ НА НАНЕСЕННЫХ RU/ЦЕОЛИТЫ КАТАЛИЗАТОРАХ .....	117
<b><u>Смирнова Н.С.</u></b> , Марков П.В., Машковский И.С., Бухтияров А.В., Просвирина И.П., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю. АДСОРБЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО Pd–Ag КАТАЛИЗАТОРА.....	119
<b><u>Сычев В.В.</u></b> , Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О.П. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДО ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	120
<b><u>Тен С.</u></b> , Тимофеев К.Л., Водянкина О.В., Курманбаева К., Красников А.А., Тараненко С. ИММОБИЛИЗАЦИЯ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В ПОРАХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UIO-66...	122
<b><u>Тимофеев К.Л.</u></b> , Тен С., Курманбаева К, Водянкина О.В. ИММОБИЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТОСЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПОРИСТОМ ПРОСТРАНСТВЕ UIO-66.....	124
<b><u>Тюменцев А.Ю.</u></b> , Чузлов В.А., Калиев Т.А., Ивашкина Е.Н, Иванчина Э.Д. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КОМПАУНДИРОВАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	126
<b><u>Федорова Е.Д.</u></b> , Сайбулина Э.Р., Булучевская Л.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ SAPO-11, ZSM-22, ZSM-23 и ZSM-12 В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА.....	128

<b><u>Федорова В.Е.</u></b> , Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Смаль Е.А., Садыков В.А. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИТАНОМ: КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА.....	130
<b><u>Чичкань А.С.</u></b> , Чесноков В.В. ВЛИЯНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ ГУДРОНА.....	132
<b><u>Чумаченко Ю.А.</u></b> , Зиманко А.С., Булучевский Е.А., Шкуренок В.А., Смоликов М.Д. ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ СОРБИТА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ.....	134
<b><u>Ющенко Д.Ю.</u></b> , Хлебникова Т.Б., Пай З.П. ОКИСЛЕНИЕ N-(ФОСФОНОМЕТИЛ)-ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА.....	136
<b><u>Яковенко Р.Е.</u></b> , Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА.....	138
<b>Секция II. Синтез и исследование новых функциональных материалов.....</b>	139
Пьянова Л.Г., Кохановская О.А., <b><u>Авилов А.С.</u></b> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА РАЗНЫХ МАРК НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК..	140
<b><u>Акимов А.С.</u></b> , Алексенко В.О., Панин С.В., Восмерилов А.В. СИНТЕЗ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО МОЛИБДЕНИТА.....	142
<b><u>Аникеева И.В.</u></b> , Арбузов А.Б., Кряжев Ю.Г. ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ МАГНИТОКИПЯЩЕГО СЛОЯ.....	144
<b><u>Афонникова С.Д.</u></b> , Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Серкова А.Н., Ведягин А.А. ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МАССИВНЫХ СПЛАВОВ Ni-M В СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА.....	146
<b><u>Белопухов Е.А.</u></b> , Калашников И.М., Белый А.С. ИСКУССТВЕННАЯ НЕЙРОННАЯ СЕТЬ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ СМЕСИ БЕНЗОЛ/Н-ГЕПТАН НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ЦЕОЛИТ.....	147



<b><u>Вигуль Д.О.</u></b> , Кайгородов К.Л., Тарабанько Н.В., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А. ВЛИЯНИЕ ПРЕДГИДРОЛИЗА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ПЕРЕРАБОТКУ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ( <i>PÍNUS SYLVÉSTRIS</i> ) В ВАНИЛИН И ЦЕЛЛЮЛОЗУ.....	148
<b><u>Вышегородцева Е.В.</u></b> , Мамонтов Г.В. РАЗРАБОТКА ИЕРАРХИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	150
<b><u>Гилязутдинов Д.Б.</u></b> , Дмитриев К.И., Муромцев И.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ПРЕДОБРАБОТКИ ПРОДУКТА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГЛИНОЗЕМА КАК КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ.....	152
<b><u>Горбунова О.В.</u></b> , Бакланова О.Н., Лавренев А.В., Гуляева Т.И. СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ АСФАЛЬТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ.....	154
<b><u>Евсин Д.В.</u></b> , Борзилов В.О., Прудников П.В. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЕЛИМАГНИТНЫХ СТРУКТУР.....	156
<b><u>Евтушкова А.А.</u></b> , Романенко А.В., Свинцицкий Д.А., Славинская Е.М., Боронин А.И. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pt-Cu-Ce КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО.....	158
<b><u>Запевалова Е.С.</u></b> , Подъячева О.Ю., Кряжев Ю.Г. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ, ВСТРОЕННЫМИ В ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ.....	160
<b><u>Зубков А.В.</u></b> , Вышегородцева Е.В., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В. РАЗРАБОТКА SiO <sub>2</sub> НОСИТЕЛЕЙ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ И Pt-Ga КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА.....	162
<b><u>Ильина Е.В.</u></b> , Бедило А.Ф., Герус Ю.Ю., Кенжин Р.М., Черепанова С.В., Ведагин А.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ.....	164
<b><u>Ионин В.А.</u></b> , Белаш М.Ю., Таран О.П. ВЛИЯНИЕ МЕХАКТИВАЦИИ НА ЭКСТРАКЦИЮ β-СИТОСТЕРИНА, ТАНИНОВ И ПЕКТИНОВ ИЗ КОРЫ СОСНЫ.....	166

<b>Иост К.Н.</b> , Борисов В.А., Темерев В.Л., Суровикин Ю.В., Тренихин М.В., Шляпин Д.А. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕДЕЛЫ УСТОЙЧИВОСТИ БИНАРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ «Pd-Ru/СИБУНИТ», «Ru-Pt/СИБУНИТ» В ВОДОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ...	168
<b>Калашников И.М.</b> , Белопухов Е.А., Смоликов М.Д., Тренихин М.В., Паукштис Е.А., Белый А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BEA.....	170
Княжева О.А., Бакланова О.Н., Булучевский Е.А., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., <b>Карпова Т.Р.</b> , Моисеенко М.А., Лавренов А.В. МЕТАТЕЗИС ОЛЕФИНОВ НА НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА.....	172
<b>Коновалова В.П.</b> , Булавченко О.А., Афонасенко Т.Н., Сигаева С.С. ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ Mn-Zr КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ.....	174
<b>Корниенко Н.В.</b> , Пьянова Л.Г. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.....	175
<b>Корусенко П.М.</b> , Несов С.Н., Болотов В.В., Поворознюк С.Н. СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕПРЕРЫВНЫМ ПУЧКОМ ИОНОВ АРГОНА.....	177
<b>Кохановская О.А.</b> , Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОГЕЛЕЙ.....	179
<b>Кремнева А.М.</b> , Федоров А.В., Сараев А.А., Тригуб А.Л., Мурзин В.Ю., Каичев В.В. IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМОМЕДНОЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ XANES И EXAFS.....	181
<b>Куватова Р.З.</b> , Травкина О.С., Кутепов Б.И. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5 С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ.....	183

<b><u>Ложников В.Е.</u></b> , Борзилов В.О., Мамонова М.В., Прудников П.В. ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА VASP..	185
<b><u>Милордов Д.В.</u></b> , Абилова Г.Р., Миронов Н.А., Якубов М.Р. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ ИЗ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ.....	187
<b><u>Минзагирова А.М.</u></b> , Гильманова А.Р., Борисова Ю.Ю., Борисов Д.Н., Галиханов М.Ф. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ НЕФТЯНЫМИ АСФАЛЬТЕНАМИ И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ.....	189
<b><u>Мусин Л.И.</u></b> , Фосс Л.Е., Шабалин К.В., Нагорнова О.А., Борисов Д.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВ.....	191
<b><u>Нищаклова А.Д.</u></b> , Булушев Д.А., Трубина С.В., Асанов И.П., Стоккус О.А., Ищенко А.В., Булушева Л.Г. Ni КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ, ДЛЯ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ.....	193
<b><u>Огурцова Д.Н.</u></b> , Пьянова Л.Г. ОТРАБОТКА УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАКУУМНОГО РОТАЦИОННОГО ИСПАРИТЕЛЯ...	195
<b><u>Омаров Ш.О.</u></b> , Пахомов Н.А. ВАРЬИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ .....	196
<b><u>Панафидин М.А.</u></b> , Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Четырин И.А., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю., Бухтияров В.И. МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd-In/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И СТМ.....	198
<b><u>Плехова К.С.</u></b> , Гуляева Т.И., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ФОСФОРОМ ЦЕОЛИТА ZSM-5 НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	200
<b><u>Потапенко К.О.</u></b> , Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. СИНТЕЗ НОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И МАРГАНЦА $Cd_{1-x}Mn_xS$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА.....	202

<b><u>Потылицына А.Р.</u></b> , Бауман Ю.И, Руднева Ю.В., Серкова А.Н., Мишаков И.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Ведягин А.А. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА НА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	204
<b><u>Пьянова Л.Г.</u></b> , Кохановская О.А., Фефелов С.И. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА МАРКИ N375 НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	205
<b><u>Селиванова А.В.</u></b> , Кремнева А.М., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И. <i>IN SITU</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НА Pt(111) МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С МОДУЛЯЦИЕЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ.....	206
<b><u>Таратайко А.В.</u></b> , Мамонтов Г.В. РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ Ag-CeO <sub>2</sub> /SBA-15 ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА.....	208
<b><u>Филоненко А.В.</u></b> , Бугрова Т.А., Савельева А.С., Харламова Т.С., Мамонтов Г.В. РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-НОСИТЕЛЬ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/CeO <sub>2</sub> ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СО И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА.....	210
<b><u>Фионов Ю.А.</u></b> , Фионов А.В., Пылинина А.И., Харланов А.Н. ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 9,10-АНТРАХИНОНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ.....	212
Аглиуллин М.Р., <b><u>Хайруллина З.Р.</u></b> , Куватова Р.З., Кутепов Б.И. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ SAPO-11 С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И ЕГО СВОЙСТВА В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н- ГЕКСАДЕКАНА.....	213
<b><u>Черных М.В.</u></b> , Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В. ДИЗАЙН Ag-CeO <sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	215
Фурсов Е.А., <b><u>Шабалин А.Ю.</u></b> , Приходько С.А., Адонин Н.Ю. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФТОРИРОВАННЫХ ЛИГАНДОВ НА СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА.....	217
<b><u>Шмаков М.М.</u></b> , Приходько С.А., Пешков Р.Ю., Адонин Н.Ю. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЯГКИХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА.....	219
<b><u>Шуваракова Е.И.</u></b> , Бедило А.Ф., Чичкань А.С., Ильина Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАЙЕНИТА В ХОДЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА.....	221

<b><u>Юрпалов В.Л.</u></b> , Непомнящий А.А., Дроздов В.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ И ДЕЗАКТИВАЦИИ NiMo/V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА МЕТОДАМИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ.....	223
<b><u>Юргаева А.С.</u></b> , Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Гуляева Т.И., Доронин В.П. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ АМОРФНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	225
<b>Список участников</b> .....	226
<b>Содержание</b> .....	232

Научное издание

**«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»**

**Тезисы докладов VI Всероссийской научной молодёжной школы-конференции**

Под редакцией: д.х.н. А.В. Лавренова, к.х.н. Н.Н. Леонтьевой, к.х.н. Л.Н. Степановой

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке,  
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель: Л.Н. Степанова, Н.Н. Леонтьева, М.А. Клюса

Компьютерная обработка: А.А. Спиридонов

Обложка: В.Л. Юрпалов

**Издатель:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН  
http://catalysis.ru E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-67-71

**Электронная версия:**

Издательский отдел Института катализа СО РАН  
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15  
Объём: 10 Мб. Подписано к размещению: 15.05.2020.

Адрес размещения:

<http://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2020/abstracts-sigma-2020.pdf>

Системные требования: i486; Adobe Reader (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-28-2

