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

Центр компетенций Национальной технологической инициативы
«Водород как основа низкоуглеродной экономики»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Омск – 2023

УДК 54
ББК Гя 431
Х 645

Х 645 **Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодёжная школа-конференция [Электронный ресурс] :** сборник тезисов докладов, 16-18 мая 2023 г., Омск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2023.
Интернет ресурс http://conf.nsc.ru/sigma-7/ru/invitation
ISBN 978-5-906376-49-7

В надзаг.:

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

Центр компетенций Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики»

Сборник тезисов включает тезисы пленарных лекций и устных докладов.

Основные научные направления:

- Методы исследования функциональных материалов
- Новые функциональные материалы
- Экологический катализ, фотокатализ и катализ для альтернативной энергетики
- Каталитические процессы переработки углеводородного сырья

УДК 54
ББК Гя 431

ISBN 978-5-906376-49-7 **Институт катализа СО РАН, 2023**

Организаторы

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

Центр компетенций Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

При поддержке:

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации;

Министерства промышленности и научно-технического развития Омской области;

Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (Новосибирское отделение).

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

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

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

д.х.н. Локтева Екатерина Сергеевна, МГУ, Москва (заместитель председателя)

д.х.н. Водянкина Ольга Владимировна, ТГУ, Томск

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

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

д.т.н. Ламберов Александр Адольфович, КФУ, Казань

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

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

д.х.н. Таран Оксана Павловна, ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

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

к.х.н. Булучевский Евгений Анатольевич, ОмГУ, Омск

к.х.н. Шляпин Дмитрий Андреевич, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

к.х.н. Леонтьева Наталья Николаевна, ЦНХТ СО РАН, Омск

(председатель)

к.х.н. Сырьева Анна Викторовна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

(заместитель председателя)

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

(заместитель председателя)

к.х.н. Степанова Людмила Николаевна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

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

Непомнящий Александр Андреевич, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

Панафидин Максим Андреевич, ИК СО РАН, Новосибирск

Капелюховская Александра Александровна, ОмГТУ, Омск

Клюса Марина Александровна, ИК СО РАН, Новосибирск

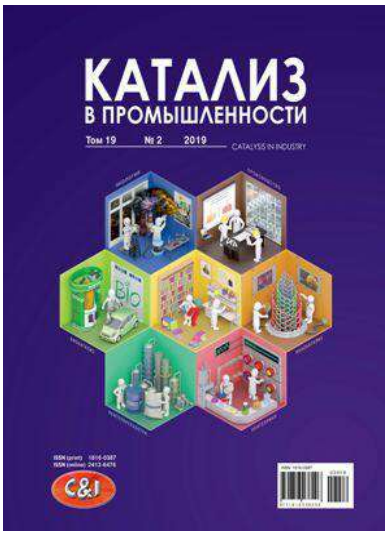
СЕКРЕТАРИАТ

к.х.н. Юрпалова Дарья Владимировна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

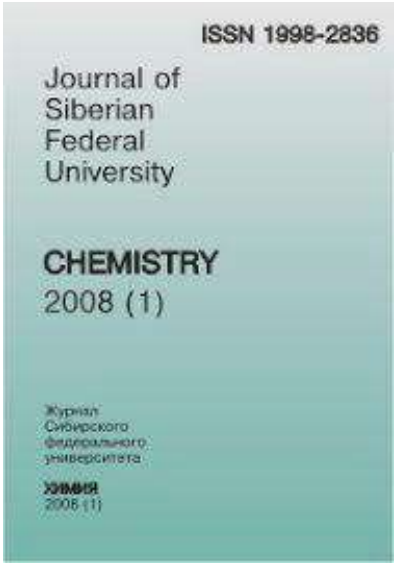
Кобзарь Елена Олеговна, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

Журнал «Катализ в промышленности»



Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия



Научные направления

- **Методы исследования функциональных материалов**
- **Новые функциональные материалы**
- **Экологический катализ, фотокатализ и катализ для альтернативной энергетики**
- **Каталитические процессы переработки углеводородного сырья**

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ЭФФЕКТЫ АДСОРБЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бухтияров А.В.[1], *Стахеев А.Ю.*[2], *Бухтияров В.И.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИОХ РАН, 119991, Ленинский пр-т, 47, г. Москва, Россия*

Биметаллические наносистемы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Это обусловлено тем, что такие системы во многих случаях проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов, таких, например, как синтез винилацетата, низкотемпературное окисление CO, каталитическое восстановление NO, прямой синтез пероксида водорода, селективное гидрирование ацетилена (фенилацетилена) в этилен (стирол) и многие другие. Таким образом, введение в состав катализатора второго металлического компонента, наравне с размерным эффектом (подразумевающим варьирование размера нанесённых частиц металла в интервале 1-50 нм) и эффектами, связанными с взаимодействием активного компонента с носителем, является одним из основных и наиболее эффективных методов управления каталитическими характеристиками таких нанесённых систем. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению синергетических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, характер взаимного влияния компонентов, может существенно отличаться для различных каталитических систем и, как следствие, с трудом поддаётся обобщению. Тем не менее, большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго компонента в биметаллических катализаторах, так как соотношение компонентов на поверхности сплава может существенно отличается от объемного состава наночастиц. Это связано с тем, что химический состав и структура активных центров биметаллических систем определяются не только соотношением металлов, задаваемым на стадии синтеза катализатора. Структура поверхности может существенно изменяться как под воздействием реакционной среды, т.е. непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, так и при проведении определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах. Необходимо отметить, что сегрегационные эффекты, связанные с обогащением поверхности наночастиц при адсорбции и в условиях проведения каталитического процесса, привлекают все большее внимание исследователей, работающих в этой области. Так, например, в работе Норскова (Norskov) и соавторов [1] и обзоре Зафеиратоса (Zafeiratos) и соавторов [2] детально проанализированы факторы, определяющие состав поверхности биметаллических катализаторов в процессе адсорбции различных газов. Было также продемонстрировано [3], что адсорбционно-индуцированная сегрегация может существенным образом изменять состав поверхности наночастиц, обладающих структурой «ядро-оболочка». Несмотря на то, что в литературе имеется значительное количество работ посвященных исследованию сегрегационных эффектов, тем не менее, целенаправленному их использованию для “тонкой настройки” состава и морфологии поверхности и, соответственно, формированию различных типов активных центров в биметаллических катализаторах уделяется недостаточно внимания. Тем не менее,

данный метод имеет большой потенциал для практического применения. В частности, явление адсорбционно-индуцированной сегрегации может быть использовано для управления составом внешней поверхности биметаллических частиц на основе Pd для оптимизации каталитических свойств катализаторов селективного гидрирования. Такая возможность была продемонстрирована, например, в работах британских исследователей, которые экспериментально установили, что селективность и активность катализаторов селективного гидрирования тройной C≡C связи в двойную может «настраиваться» в результате направленной адсорбции [4, 5].

Таким образом, для выяснения причин проявления синергетических эффектов в биметаллических катализаторах, очевидна необходимость проведения детального систематического исследования каталитических свойств (активность и/или селективность) при добавлении второго компонента в монометаллические катализаторы в зависимости от структуры и химического состава поверхности. Кроме того, детальное исследование эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами, что в конечном итоге позволит разработать и развить методологию управления структурой активных центров биметаллического катализатора на атомарном уровне.

В результате выполнения работы были установлены корреляций между каталитическими свойствами и химическим состоянием/структурой активного компонента на поверхности биметаллических катализаторов. Кроме того исследование сегрегационных эффектов под воздействием газовых или реакционных сред и разработки рекомендаций к «тонкой настройке» поверхности в «реальных» биметаллических катализаторах для достижения максимальной активности, стабильности, селективности в реакциях селективного гидрирования C≡C связи. Исходя из полученных результатов, предложен подход, позволяющий сформулировать рекомендации для улучшения каталитических характеристик (активность/селективность/стабильность) биметаллических катализаторов за счёт «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа, в результате использования эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-13-00285П.

Литература

1. E. Christoffersen, P. Stoltze, J.K. Norskov, *Surf. Sci.* 2002, **505**, 200.
2. S. Zafeiratos, S. Piccinin, D. Teschner, Catal. *Sci. Technol.* 2012, **2**, 1787.
3. K.J.J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 3529.
4. A.J. McCue, J.A. Anderson, *J. Catal.* 2015, **329**, 538.
5. A.J. McCue, A. Gibson, J.A. Anderson, *Chem. Eng. J.* 2016, **285**, 384.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕТАЛЛ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Габриенко А.А., Арзуманов С.С., Степанов А.Г.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Легкие углеводороды, включающие алканы и алкены – продукты переработки природного газа и сырой нефти – являются доступным сырьем для получения ценных химических веществ, таких как ароматические углеводороды, спирты и карбоновые кислоты. Цеолиты, модифицированные металлами групп 11–13 (Cu, Ag, Zn, Ga, In), благодаря своим уникальным свойствам, являются перспективными катализаторами ароматизации легких алканов и алкенов [1–4]. Для разработки промышленных катализаторов на основе металл-модифицированных цеолитов необходимы фундаментальные исследования механизмов превращения углеводородов, которые позволят установить основные реакционные пути и роль различных активных центров.

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле (ЯМР ВМУ) является незаменимым аналитическим инструментом, используемым для изучения свойств гетерогенных катализаторов и механизмов их каталитического действия [5–8]. В этом докладе будут представлены наиболее свежие и интересные результаты, полученные методами ЯМР ВМУ при исследованиях механизмов активации и превращения легких углеводородов (C_2–C_4), а также метана, на цеолитах ZSM-5 и BEA, модифицированных Zn, Cu, In и Ag.

Будет показано, что метод ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C позволяет непосредственно наблюдать и идентифицировать поверхностные углеводородные интермедиаты, образующиеся на цеолитах в ходе реакций алканов и алкенов с активными центрами катализатора. Анализ эволюции поверхностных интермедиатов в ходе превращения углеводородов позволяет установить механизм реакции.

Метод ЯМР ВМУ на ядрах ^{1}H может быть применен для исследования процесса активации связи C–H в молекулах алканов путем изучения реакции дейтеро-водородного (H/D) обмена алкана с бренстедовскими кислотными центрами цеолита. В докладе будут приведены ряд примеров H/D-обмена алканов C_1–C_4, которые продемонстрируют характерные особенности протекания данной реакции на металл-модифицированных цеолитах.

Также будет показано, что метод ЯМР ВМУ на ядрах ^{1}H можно использовать для мониторинга кинетики превращения алканов на цеолитах в режиме in situ и, как следствие, для определения кинетических параметров основных реакционных стадий. В частности, будет продемонстрировано, что анализа кинетики, полученной методом ЯМР ВМУ in situ, позволяет выявить важные особенности превращения легких алканов на металлсодержащих цеолитах, например, вовлечение метана в совместное превращение с более высокомолекулярными алканами в неокислительных условиях.

Таким образом, результаты, обсуждаемые в докладе, демонстрируют, что спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле дает важную информацию, необходимую для прикладных исследований катализаторов конверсии легких углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-13-00029.

Литература

1. Ono, Y. Catal. Rev.-Sci. Eng. 1992, 34, 179.
2. Ono, Y.; Baba, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17**, 15637.
3. Liu, D.; Cao, L.; Zhang, G.; Zhao, L.; Gao, J.; Xu, C. *Fuel Process. Technol.* 2021, **216**, 106770.
4. Solomon, E. I.; Heppner, D. E.; Johnston, E. M.; Ginsbach, J. W.; Cirera, J.; Qayyum, M.; Kieber-Emmons, M. T.; Kjaergaard, C. H.; Hadt, R. G.; Tian, L. *Chem. Rev.* 2014, **114**, 3659.
5. Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. *Acc. Chem. Res.* 1996, **29**, 259.
6. Stepanov, A. G.; *Russ. Chem. Rev.* 1999, **68**, 563.
7. Wang, W.; Hunger, M. *Acc. Chem. Res.* 2008, **41**, 895.
8. Ivanova, I. I.; Kolyagin, Y. G.; *Chem. Soc. Rev.* 2010, **39**, 5018.

МОДЕЛИ САМОСБОРКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Горбунов В.А., Ульянкина А.И., Мышлявцев А.В.

ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия

В докладе излагается подход к прогнозированию фазового поведения поверхностных металлорганических слоев (ПМОС), состоящих из функциональных органических молекул, координированных атомами переходных металлов (медь, железо, кобальт и др.) [1]. Инструментом прогнозирования являются упрощенные решеточные и непрерывные статистические модели ПМОС, параметризованные с помощью квантово-химических методов. Рассмотрена самосборка ПМОС на основе молекул-линкеров с C_2 и C_3 симметрией расположения функциональных групп.

Результаты исследования [2-5] позволяют сделать некоторые общие выводы. Показано, что важную роль в фазовом поведении ПМОС играют стерические отталкивания между функциональными группами в координационном окружении металла. Увеличение размера функциональной группы и/или уменьшение координационного числа металлического центра приводит к большему фазовому разнообразию. Небольшие угловые диаметры координационного взаимодействия приводят к образованию сетчатых (пористых) структур. При больших угловых диаметрах (>60°) преимущественно формируются непористые металлорганических структуры. Относительная термическая стабильность линейных и двумерных пористых металлоорганических структур пропорциональна среднему координационному числу структуры. Термическое разрушение пористых металлоорганических структур происходит за счет разрыва координационных связей и уплотнения слоя с образованием конфигураций с более высокими координационными числами.

С помощью квантово-химических методов показано, что ПМОС на основе 1,3,5-трис(пиридил)бензола и меди на окисленной поверхности карбида титана может быть активным и стабильным катализатором для водородных топливных ячеек.

Литература

1. L. Dong, Z. Gao, N. Lin, *Progress in Surface Science* 2016, **91**, 101.
2. A. I. Fadeeva, V. A. Gorbunov, O. S. Solovyeva, P. V. Stishenko, A. V. Myshlyavtsev, *J. Phys. Chem. C* 2020, **124**, 11506.
3. A. I. Fadeeva, V. A. Gorbunov, A. V. Myshlyavtsev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, **23**, 20365.
4. A. I. Fadeeva, V. A. Gorbunov, P. V. Stishenko, S. S. Akimenko, A. V. Myshlyavtsev, *Appl. Surf. Sci.* 2021, **545**, 148989.
5. V. A. Gorbunov, A. I. Uliankina, P. V. Stishenko, A. V. Myshlyavtsev, *Appl. Surf. Sci.* 2022 **598**, 153834.
6. V. A. Gorbunov, A. I. Uliankina, A. V. Myshlyavtsev, *Mol. Syst. Des. Eng.* 2023, **8**, 349.

IN SITU И OPERANDO ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Каичев В.В.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

В докладе описываются особенности проведения *ex situ*, *in situ* и *operando* исследований катализаторов и каталитических реакций методами рентгеновской дифракции, РФЭС, XANES, EXAFS и ИК спектроскопии. Подробно разбираются отличия этих методологий проведения исследований, преимущества каждого подхода и их недостатки. Обосновывается выбор того или иного метода для изучения конкретных каталитических систем. Возможности методов демонстрируются на примере изучения ряда практически важных реакций [1-7]. Особое внимание уделяется возможности проведения *in situ* исследований методами РФЭС, XANES и EXAFS. Приводятся примеры *in situ* исследований механизмов дегидрирования пропана и окисления спиртов ванадий-титановых катализаторах методами ИК-спектроскопии и РФЭС. Описываются результаты *operando* исследований автоколебаний в реакции окисления пропана и метана на палладиевых и никелевых катализаторах методами рентгеновской дифракции, РФЭС и масс-спектрометрии. Приводятся примеры *in situ* исследований природы размерного эффекта в реакции окисления CO на катализаторах Pd/TiO_2, а также строения Fe-Cu-Al катализаторов окисления CO методами XANES и EXAFS.

Литература

1. V.V. Kaichev, Yu.A. Chesalov, A.A. Saraev, A.Yu. Klyushin, A. Knop-Gericke, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal*. 2016, **338**, 82.
2. V.V. Kaichev, D. Teschner, A.A. Saraev, S.S. Kosolobov, A.Yu. Gladky, I.P. Prosvirin, N.A. Rudina, A.B. Ayupov, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A.V. Latyshev, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal*. 2016, **334**, 23.
3. V.V. Kaichev, Y.A. Chesalov, A.A. Saraev, A.M. Tsapina, *J. Phys. Chem. C*. 2019, **123**, 19668.
4. O.A. Bulavchenko, Z.S. Vinokurov, A.A. Saraev, A.M. Tsapina, A.L. Trigub, E.Yu. Gerasimov, A.Yu. Gladky, A.V. Fedorov, V.A. Yakovlev, V.V. Kaichev, *Inorg. Chem*. 2019, **58**, 4842.
5. V.V. Kaichev, Z.S. Vinokurov, A.A. Saraev, *Catal. Sci. Technol*. 2021, **11**, 4392.
6. A.V. Selivanova, E.E. Aydakov, V.G. Demina, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, *Appl. Surf. Sci*. 2022, **579**, 152140.
7. A.V. Selivanova, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, *Appl. Surf. Sci*. 2023, **615**, 156373.

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Кузнецов В.Л.

ИК СО РАН, пр-т академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, Россия

Углеродные нанотрубки (УНТ) считаются одним из перспективных модификаторов при разработке композиционных конструкционных и функциональных материалов на основе полимерных металлических и керамических матриц [1-10]. В случае композитов на основе керамических матриц исследователи особенно сосредоточились на УНТ как на компонентах, улучшающих прочность, чтобы преодолеть хрупкость, присущую керамическому материалу. В тоже время, введение УНТ в такие композиты позволяют разработать функциональные материалы с улучшенными электрическими, оптическими и теплопроводными свойствами. В данной презентации рассматривается синтез керамических композитов, модифицированных УНТ, с комплексом улучшенных свойств (механических, электрических, оптических), необходимых для использования в различных приложениях. Особое внимание будет уделено формированию границ раздела между матрицей и поверхностью УНТ, что является наиболее важным для производства материалов с однородными и воспроизводимыми свойствами.

Композиты на основе керамических матриц и нанотрубок по условиям их формирования можно разделить на два типа: низкотемпературные и высокотемпературные. Первые характеризуются распределением УНТ в оксидной матрице за счет взаимодействия поверхности функционализированных УНТ с предшественниками оксидов с последующей обработкой при умеренных температурах, в ходе которых функциональные группы УНТ обычно сохраняются. Во-вторых, после стадии предварительного распределения УНТ на поверхности керамических предшественников, полученную смесь подвергают высокотемпературной обработке. В этом случае формирование интерфейсов в этих системах следует рассматривать как неравновесные процессы с учетом фазовых диаграмм, в которых углерод является одним из компонентов. В результате превращений на интерфейсах могут формироваться окси-карбиды, карбиды и другие наночастицы (слои), модифицирующие композиты. В ряде случаев УНТ выступают в качестве жертвенного компонента, участвующих в образовании соединений упрочняющих композит. Наиболее информативные методы изучения процессов формирования интерфейсов основаны на использовании *in-situ* и *operando* подходов (с использованием *in-situ* просвечивающей электронной микроскопии, *in-situ* рентгенофазового анализа и др. методов). Будут рассмотрены примеры получения и свойств различных типов оксидных композитов, модифицированных УНТ: в частности, аэрогелей на основе SiO_2 для оптических применений [11], проводящей вакуумноплотной керамики на основе Al_2O_3 [12], пеностеклянных композитов для радиочастотных безэховых камер [13], а также высокопрочных керамик на основе карбида бора [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. Mittal V.: Polymer nanotube nanocomposites: Synthesis, properties, and applications. Wiley, New York (2014).
2. Peng H., Li Q., Chen T.: Industrial applications of carbon nanotubes. Elsevier, Amsterdam (2016). https://doi.org/10.1016/C2015-0-00493-2
3. De Souza Gomes A.: New polymers for special applications. InTech, Rijeka (2012).
4. Kar K. K., Pandey J. K., Rana S.: Handbook of polymer nanocomposites. Processing, performance and application Vol B. Springer, Berlin (2015).
5. Chandrasekhar P.: Conducting polymers, fundamentals and applications: Including carbon nanotubes and graphene. Springer, Cham (2018).
6. Tjong C. S.: Carbon nanotube reinforced composites: Metal and ceramic matrices. Wiley, Weinheim (2009).
7. Hvizdoš P., Puchý V., Duszová A., and Dusza J., Carbon Nanofibers Reinforced Ceramic Matrix Composites, November 14th, 2011, in Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications, (Ed. by Tong Lin) DOI: 10.5772/916 DOI: 10.5772/23445
8. Gohardani O., Elola M.C., Elizetxea C., Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences, Progress in Aerospace Sciences, Volume 70, October 2014, Pages 42-68, https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2014.05.002.
9. Haghi A. K., Praveen K. M., Thomas S.: Engineered carbon nanotubes and nanofibrous material: Integrating theory and technique. Apple Academic Press, New Jersey (2019).
10. Subramanian K. R. V., George R., Rao A. C. L.: Organized networks of carbon nanotubes. CRC Press, New York (2020).
11. A. I. Chernov, A. Y. Predein, A. F. Danilyuk, V. L. Kuznetsov, T. V. Larina, and E. D. Obraztsova, Optical properties of silica aerogels with embedded multiwalled carbon nanotubes, Phys. Status Solidi B. 2016, 253, 2440–2445, DOI: 10.1002/pssb.201600326.
12. Myz A.L., Kichai O.V., Karagedov G.R., Shutilov R.A., Kuznetsov V.L., Design of Electroconductive MWCNT-Al2O3 Composite Ceramics, Materials Today: Proceedings. 2017, 4 (No 11), 11375-11380. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.09.012.
13. O Kazmina, V Suslyaev, K Dorozhkin, V Kuznetsov, E Lebedeva. The foam-glass material for a radio frequency echoless chambers, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016, 110, 012086 (1-5), DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012086.
14. Karagedov G.R. , Shutilov R.A. , Kolesov B.A. , Kuznetsov V.L., The Effect of Carbon Nanotubes Introduction on the Mechanical Properties of Reaction Bonded Boron Carbide Ceramics, Journal of the European Ceramic Society. 2021. V.41. N12. P.5782-5790. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.014.

ТЕМПЛАТНЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Локтева Е.С., Голубина Е.В., Каплин И.Ю.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, строение 3

Простые и сложные оксиды находят широкое применение в качестве носителей и катализаторов разнообразных востребованных процессов в химии, нефтехимии и экологическом катализе. В таких важнейших направлениях, как окисление летучих органических соединений, частиц сажи, микро- и макроэкотоксикантов, риформинг углеводородов, реакция водяного газа, фотокаталитические превращения, переработка компонентов биомассы и др., оксидные системы способны заменить дорогостоящие катализаторы, включающие благородные металлы. Для каталитических систем критически важны текстурные свойства – морфология, размеры, форма и объем пор, величина удельной поверхности. Все эти величины можно регулировать в ходе приготовления.

Темплатные методы в последнее время активно применяют для оптимизации оксидных катализаторов и подложек. Они позволяют направленно создавать необходимые текстуры, включая иерархические. Темплаты можно подразделить на жесткие и мягкие, органические и биологические, катионные, анионные и амфифильные [1]. Новые материалы с улучшенными текстурными свойствами получают при использовании комбинаций из нескольких типов темплатов. Недавние работы авторов доклада показали, что использование различных темплатов обеспечивает не только различие в текстурных свойствах, но и серьезные изменения в других важных для катализа параметров катализаторов (емкость по кислороду, адсорбционные свойства и др.).

Лекция будет посвящена классификации типов темплатных методов для получения катализаторов и носителей. Значительное внимание будет уделено работам авторов доклада, выполненным в области получения катализаторов на основе оксида церия. Этот оксид, как и смешанные оксиды на его основе, находят все более широкое применение в катализе благодаря особым свойствам: улучшенной способности к массопереносу и диффузии реагентов, доступности активных центров, значительной кислородной емкости и высокому содержанию активного кислорода на поверхности [1]. Так, будут приведены новые результаты относительно каталитической активности систем на основе оксида церия, модифицированного оксидом олова, в сравнении с более известным модификатором оксидом циркония, в окислении CO в отсутствие и в присутствии избытка водорода [2,3]. Будет проведено сравнение свойств систем, полученных с применением органических (CTAB, Плюроник) и биотемплатов (древесные опилки), и выявлены особенности действия биотемплатов. Интересными свойствами обладает также оксид церия, модифицированный силикагелем и медью, в предпочтительном окислении CO водородом [4]. В нашей работе начато изучение свойств церий-циркониевых подложек в реакции углекислотного риформинга метана.

В наших работах показано, что применение биологических темплатов (древесные опилки) может быть перспективным при создании каталитических систем и носителей на основе модифицированного оксида церия за счет создания особой текстуры катализатора в сочетании с воздействием промотирующих зольных примесей.

Продемонстрированы преимущества темплатов различной природы для создания церийсодержащих оксидов определенных каталитических процессов.

Интересной особенностью нашей работы является сравнение тройных оксидных систем, полученных однореакторным (one-pot) синтезом с применением темплатных методов, или нанесением одного из компонентов на темплатированные двойные системы.

Будет проанализировано применение темплатов для синтеза хромсодержащих катализаторов на носителях SiO_2-ZrO_2 с невысоким содержанием оксида хрома для осуществления процесса неокислительного дегидрирования пропана [5].

Темплатированный материал SiO_2-ZrO_2 также применяли в качестве носителя для палладийсодержащих катализаторов гидродехлорирования микроэкотоксикантов (пара-хлорфенола и диклофенака) в работах [6,7].

Подробно будут проанализированы результаты исследования темплатированных оксидных систем с применением комплекса современных физико-химических методов, включающих температурно-программированное восстановление водородом, рентгенофазовый анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопию, электронно-микроскопические методы с энергодисперсионным анализом и др. для выявления структуры, содержания активного кислорода и окислительного состояния элементов на поверхности, кислородной емкости и других характеристик, которые определяют каталитические свойства данных систем. Особое внимание будет уделено влиянию темплата не только на текстурные свойства, но и на структуру катализаторов, носителей и нанесенных компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00445 и при поддержке Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. I.Yu. Kaplin, E. S. Lokteva, E.V. Golubina, V.V. Lunin, Molecules. 2020, **25**(18), 4242.
2. I.Yu. Kaplin, E. S. Lokteva, S.V. Bataeva et al., Pure and Applied Chemistry 2021. V. 93. P. 447.
3. Kaplin I. Yu, Lokteva E. S., Tikhonov A.V. et al., Topics in Catalysis, 2020, **63**, 86.
4. I.Yu. Kaplin, E. S. Lokteva, K.I. Maslakov et al., Applied Surface Science, 2022, 594, 153473.
5. E.V. Golubina, I.Yu. Kaplin, A.V. Gorodnova, E. S. Lokteva et al., Molecules, 2022, **27** (18**)**, 6095.
6. E.S. Lokteva, V.V. Shishova, N.N. Tolkachev et al., Molecules, 2021, **26**(1), 141.
7. E.S. Lokteva, V.V. Shishova, K.I. Maslakov et al., Applied Surface Science, 2023, **613**, 156022.

РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕДОВЫХ МЕТОДОВ *IN SITU* ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

Мартьянов О.Н.[1], *Морозов Е.В.*[2],
Трухан С.Н.[1], *Шалыгин А.С.*[1], *Кожевников И.В.*[1], *Чибиряев А.М.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия*
[2]*ИХХТ СО РАН –обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,*
660036, ул. Академгородок, 50, стр. 24, г. Красноярск, Россия

Сырая тяжелая нефть, являясь по сути дисперсной системой (НДС), сопоставима по сложности с биологическими объектами. Размеры встречающихся в НДС молекул, конечно, уступают размерам белков, РНК, ДНК, но разнообразие химического строения молекул и «средних» по размеру химических соединений в НДС несомненно выше [1]. В плане структурной организации НДС проще биологических систем, однако вариации, например, супрамолекулярных структур асфальтеновых агрегатов, выше разнообразия объектов с размерами того же порядка в живых организмах. Тяжелые молекулы в нефтях имеют настолько разнообразную структуру, что даже их систематизация представляет собой сложнейшую задачу [1, 2].

В результате накопления огромного массива данных о структуре и процессах, протекающих в тяжелых нефтях в различных условиях, стало ясно, что свойства НДС принципиально зависят не только от ее состава, но и от межмолекулярных/ван-дер-Вальсовских взаимодействий различного типа, включая водородные связи, пи-пи стекинг, взаимодействия молекул с различной полярностью и др. Моделей описывающих НДС с учетом всех этих взаимодействий пока не существует, а их детали на молекулярном уровне все еще не ясны.

Перечисленные особенности создают фундаментальные проблемы, которые возникают на каждом этапе извлечения, транспортировки и переработки тяжелых нефтей с использованием каталитических процессов. В данном контексте одной из наиболее трудноразрешимых проблем является потеря фазовой стабильности НДС [1,2], что приводит к снижению эффективности процессов переработки нефтей, вследствие значительных потерь энергии и сырья. Таким образом, важным условием разработки эффективных процессов добычи и переработки тяжелых нефтей является понимание ключевых факторов, определяющих агрегативное поведение и стабильность нефтяных дисперсных систем, с учетом химических превращений их компонентов в различных внешних условиях [3]. Существенным фактором, влияющим на агрегацию и осаждение асфальтенов, является их локальное окружение, которое определяет характер межмолекулярных взаимодействий. Поэтому прогноз стабильности сырой нефти и асфальтенсодержащих дисперсных систем требует фундаментальных знаний о характере межмолекулярных взаимодействий асфальтенов не только между собой, но и с другими компонентами тяжелой нефти в локальном окружении.

В настоящее время структура и свойства тяжелых нефтей и нефтяных остатков изучаются высокоинформативными физико-химическими методами [4]. Описание и анализ результатов, полученных с помощью каждого метода, может занимать сотни страниц. Однако, следует признать, что данные, полученные даже самыми передовыми методами в режиме *ex situ*, не отражают процессы, происходящие в сырой нефти в реальных условиях, и, следовательно, не могут предсказать поведение различных нефтей и определить границы их стабильности, агрегативной устойчивости и/или образования

асфальтенсодержащих отложений. Применение передовых физических методов в режиме *in situ* на атомно-молекулярном уровне является принципиальным шагом на пути к выявлению факторов, определяющих устойчивость нефтяных дисперсных систем, выяснению механизмов агрегации и дезагрегации высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей. При этом важно использовать не один, пусть даже уникальный подход, а комплекс взаимодополняющих методов исследования, которые позволят получать информацию о системе на различных пространственных и временных масштабах *in situ* [5,6,7].

В представленном докладе проанализирован потенциал передовых физических методов исследования фазовой стабильности и физико-химических процессов, происходящих в тяжелых нефтях в режиме *in situ*, в том числе в условиях химических превращений тяжелых компонентов. Изложены основные принципы применения методов *in situ*; обсуждаются возможности и ограничения каждого подхода. Особое внимание уделяется химической визуализации процесса агрегации асфальтенов с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии (микроскопии) с матричным детектированием в различных режимах [8-12], магнитно-резонансной томографии (МРТ) [13-16], ядерного магнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [17-20]. Данные методы позволяют получать взаимодополняющую информацию о свойствах и поведении нефтяных дисперсных систем, включая информацию о подвижности индивидуальных молекул асфальтенов, динамики их локального окружения, изменении размеров и формы агрегатов, а также их химических превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проекты № 21-13-00065 и 21-13-00171.

Литература

1. Y. Zhang, *Energy Fuels* 2021, **35** (18), 14422–14444.
2. J. C. Law, T. F. Headen, G. Jiménez-Serratos, E. S. Boek, J. Murgich, E. A. Müller, *Energy Fuels* 2019, **33** (10), 9779–9795.
3. L. Chen, A., Bertolini et al., *Energy Fuels* 2020, **34**, 14074.
4. Y. Zhang, M., Siskin et al., *Heat Transfer Eng*. 2011, **32**, 197.
5. A. G. Marshall, R. P. Rodgers, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)* 2008, **105**, 18090.
6. E. V. Morozov, S. N. Trukhan, et al. *Proceedings of 248th National Meeting of the American Chemical Society. San Francisco. CA.* 2014, 531.
7. О. Н. Мартьянов, Ю. В. Ларичев, Е. В. Морозов, и др., *Успехи химии* 2017, **86**, № 11, 999.
8. A. A. Gabrienko, V. Subramani, et al., *Adsorpt. Sci. Technol*. 2014, **32**, 243.
9. A. A. Gabrienko, O. N. Martyanov, S. G. Kazarian, *Energy Fuels* 2015, **29**, 7114.
10. A. A. Gabrienko, E. V. Morozov, et al., *J. Phys. Chem. C* 2015, **119**, 2646.
11. A. A. Gabrienko, O. N. Martyanov, S. G. Kazarian, *Energy Fuels* 2016, **30**, 4750.
12. A. S. Shalygin, I. V. Kozhevnikov, et al., *J. Pet. Sci. Eng*. 2019, **181**, 106205.
13. E. V. Morozov, O. V. Falaleev, O. N. Martyanov, *Energy Fuels* 2016, **30**, 9003.
14. E. V. Morozov, O. N. Martyanov, *Appl. Magn. Reson*. 2016, **47**, 223.
15. E. V. Morozov, O. N. Martyanov, *Energy Fuels* 2017, **31**, 10639.
16. E. V. Morozov, P. V. Yushmanov, O. N. Martyanov, *Energy Fuels* 2019, **33**, 6934.
17. S. N. Trukhan, V. F. Yudanov, et al., *Energy Fuels* 2014, **28**, 6315.
18. S. N. Trukhan, S. G. Kazarian, O. N. Martyanov, *Energy Fuels* 2017, **31**, 387.
19. E. V. Morozov, P. V. Nizovtseva, O. N. Martyanov, *Energy Fuels* 2022, **36**, 14696.
20. S. N. Trukhan, S. S. Yakushkin, O. N. Martyanov, *J. Phys. Chem. C* 2022, **126**, 10729.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕВ ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ

Снытников П.В.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Несмотря на рост производства и потребления энергии за счет возобновляемых ресурсов (солнечно - ветровой энергетики, использование биомассы), активному распространению и внедрению различных соответствующих устройств генерации и аккумулирования энергии, прогнозируется, что еще на многие десятилетия ископаемые ресурсы (в первую очередь нефть и природный газ) будут составлять основу мирового энергопотребления. Увеличение эффективности использования углеводородного сырья при улучшении эксплуатационных характеристик (немаловажный фактор для конечного потребителя) связывается с применением топливных элементов и технологий хранения водорода для нужд распределенной энергетики.

Наряду с проведением научных исследований в области конверсии природного газа и пропан-бутановых смесей, интерес к использованию основных логистических топлив (авиационного керосина и дизельного топлива) проявляют все мировые научно-исследовательские центры, занимающиеся разработкой энергоустановок на основе топливных элементов. Предлагаемая концепция связана с гибридными системами, когда топливные элементы выступают в качестве вспомогательной энергоустановки в дополнение к основной силовой системе. Такой подход призван улучшить эффективность использования топлива в режимах, когда основной двигатель либо выключен, либо работает наименее эффективно на холостом ходу [1].

За последние десять лет количество научно-исследовательских работ, направленных на поиск и исследование катализаторов окислительной конверсии (паровой, автотермической конверсии или парциального окисления) углеводородных топлив, равно как и инженерных разработок конструкций топливного процессора, значительно возросло. Существенное внимание было уделено разработке структурированных катализаторов. Использованные подходы в основном базировались на опыте создания каталитических дожигателей автомобильных выхлопов: в качестве основы использовали блоки из кордиерита, на который наносили активный каталитический слой. Было изучено большое количество катализаторов разнообразного состава: в основном Rh, Ru, Pd, Pt, Ni и Co, их биметаллические композиции в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Zr, Ce, Gd, La, Y, Pr, Al; допированием щелочными и щелочно-земельными металлами; были исследованы структуры на основе перовскита и пирохлора.

Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении автотермической конверсии, возникающих из-за высокого экзотермического эффекта реакций окисления, преимущественно протекающих в лобовом слое каталитического блока, и высокой эндотермичности реакций паровой и углекислотной конверсии, которые идут в его хвостовой части, было предложено вместо кордиеритовой керамики использовать металлическую основу - фехралевую сетку, обладающую более высокой теплопроводностью [2-4]. Основная проблема, которая возникает при использовании металлических подложек, это разница в коэффициентах термического расширения металла и наносимого оксидного слоя. Использование стандартных суспензионных методик приводит к неоднородностям при нанесении, слабой адгезии и низкой механической прочности каталитически активного покрытия. В условиях

термоциклирования, где разница температур может достигать 1000 ºС и более, происходит его деградация, отслаивание и разрушение. Эта проблема была изящно решена благодаря разработке методики выращивания на поверхности металла кристаллов гидроксида алюминия, который во время прокаливания при температуре выше 600ºС вначале переходит в η-Al_2O_3, а выше 900 ºС претерпевает превращение в θ-Al_2O_3 [5]. Особенность получаемого покрытия заключается в столбчатой (игольчатой) структуре кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30-60 μм, каждый из которых химически прочно связан с металлической подложкой. Структура является «дышащей», при термическом расширении металлической основы кристаллы оксида алюминия пространственно перемещаются друг относительно друга без нарушения взаимодействия с металлом. Было показано, что получаемый слой оксида алюминия может выступать как темплат для нанесения слоя другого функционального слоя, например, твердого раствора $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$, положительно зарекомендовавшего себя в процессах окислительной конверсии углеводородов в синтез газ [2].

Для нанесения активного компонента на поверхность сформированного таким образом носителя был разработан новый метод сорбционно-гидролитического осаждения [6]. Данный метод позволял наносить частицы металлов, например (Rh, Ru, Pt) средний размер которых составлял ~ 1-2 нм, которые оставались в высокодисперсном состоянии даже в условиях высоких температур парциального окисления или автотермической конверсии газообразных или жидких углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного Фонда Проект № 19-19-00257

Литература

1. R.C. Samsun, M. Prawitz, A. Tschauder, J. Pasel, P. Pfeifer, R. Peters, D. Stolten, *Appl. Energy* 2018, **226**, 145.
2. T.B. Shoynkhorova, P.V. Snytnikov, P.A. Simonov, D.I. Potemkin, V.N. Rogozhnikov, E.Y. Gerasimov, A.N. Salanov, V.D. Belyaev, V.A. Sobyanin, *Appl. Catal. B Environ.* 2019, **245**, 40.
3. T.B. Shoynkhorova, V.N. Rogozhnikov, N.V. Ruban, V.A. Shilov, D.I. Potemkin, P.A. Simonov, V.D. Belyaev, P.V. Snytnikov, V.A. Sobyanin, *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, **44**, 9941.
4. T.B. Shoynkhorova, V.N. Rogozhnikov, P.A. Simonov, P.V. Snytnikov, A.N. Salanov, A.V. Kulikov, E.Y. Gerasimov, V.D. Belyaev, D.I. Potemkin, V.A. Sobyanin, *Mater. Lett.* 2018, **214**, 290.
5. A.V. Porsin, A. V. Kulikov, V.N. Rogozhnikov, A.N. Serkova, A.N. Salanov, K.I. Shefer, *Catal. Today*. 2016, **273**, 213.
6. T.B. Shoynkhorova, P.A. Simonov, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.D. Belyaev, A.V. Ishchenko, D.A. Svintsitskiy, V.A. Sobyanin, *Appl. Catal. B Environ.* 2018, **237**, 237.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РАСТЕНИЙ. ЛИГНИН ИЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗА?

Таран О.П.[1,2,3]

[1]*ИХХТ СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50, стр. 24, г. Красноярск, Россия*
[2]*СФУ, 660041, пр-т Свободный, 79, г. Красноярск, Россия*
[3]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Наиболее распространенным и перспективным с точки зрения промышленной переработки углерод-содержащим сырьем растительного происхождения является лигноцеллюлозная биомасса, к которой относятся: отходы древесины, твердые отходы сельскохозяйственного производства (початки кукурузы, шелуха подсолнечника, рисовая шелуха и т.п.), а также перспективные для производства биотоплива высокопродуктивные травянистые культуры (мискантус, просо, топинамбур и др.). Основные компоненты лигноцеллюлозы являются биологическими полимерами, это полисахариды (целлюлоза (40-50%), гемицеллюлозы (16-33%)) и ароматический полимер — лигнин (15-30%). Традиционные технологии переработки древесины направлены на выделение и использование полисахаридов, а лигнин часто остается в качестве экологически опасного отхода. Например, на предприятиях ЦБК получают в основном целлюлозу, а на гидролизные предприятия производят этанол из целлюлозы и фурфурол из гемицеллюлоз. Для перевода химической промышленности на возобновляемое сырьё необходимы технологии комплексной переработки всех компонентов лигноцеллюлозной биомассы с получением широкого круга продуктов (химикаты, топлива, энергия и др.). В международной литературе такую переработку называют «biorefinery», подобно названию комплексной переработки нефти – «refinery». Распространено мнение, что в 21-м веке основные усилия научного сообщества должны быть направлены на разработку технологий для комплексной переработки растительного сырья.

Важным сырьём в современной химической и нефтехимической промышленности являются ароматические органические соединения и их производные, получаемые из нефти. Например, фенолы применяются, в основном, в производстве различных феноло-альдегидных смол, полиамидов, полиарилатов, поликарбонатов, эпоксидных смол, антиоксидантов, бактерицидов и пестицидов. Алкилфенолы используют в производстве ПАВ, стабилизаторов и присадок к топливам. Ксилолы применяются как растворители в синтезе красителей и др. п-Ксилол является сырьём для терефталевой кислоты — полупродукта для получения наиболее распространенного пищевого полимера полиэтилентерефталата. о-Ксилол — в производстве эфиров фталевой кислоты — пластификаторов для ПВХ.

Очевидным растительным сырьем для производства ароматических соединений давно считается лигнин. Однако лигнины, образующиеся как отходы целлюлозно-бумажного (сульфатный или крафт-лигнин) и гидролизного (гидролизный лигнин) производства, имеют сложную высокополимеризованную структуру, химически инертны и содержат серу, являющуюся каталитическим ядом. По этим причинам многочисленные усилия научного сообщества, направленные на разработку технологий получения ароматических мономеров из технических лигнинов, не увенчались большими успехами. Вместе с тем, за последнее время, достигнуты существенные успехи в направлении новых процессов каталитического фракционирования

лигноцеллюлозного сырья на компоненты в соответствии с новой концепцией — «lignin first». Данная концепция предлагает при конверсии лигноцеллюлозной биомассы в первую очередь деполимеризовать лигнин с получением ароматических мономеров и/или олигомеров, а затем перерабатывать оставшиеся в твердом виде полисахариды (рис. 1). В частности, в некоторых работах для процессов восстановительного каталитического фракционирования растительной биомассы достигаются выходы ароматических мономерных фенолов (пропилгваякола, пропенилгваякола, пропилсирингола, пропенилсирингола, и т.п.) выше 50 % от содержания нативного лигнина в сырье [1].

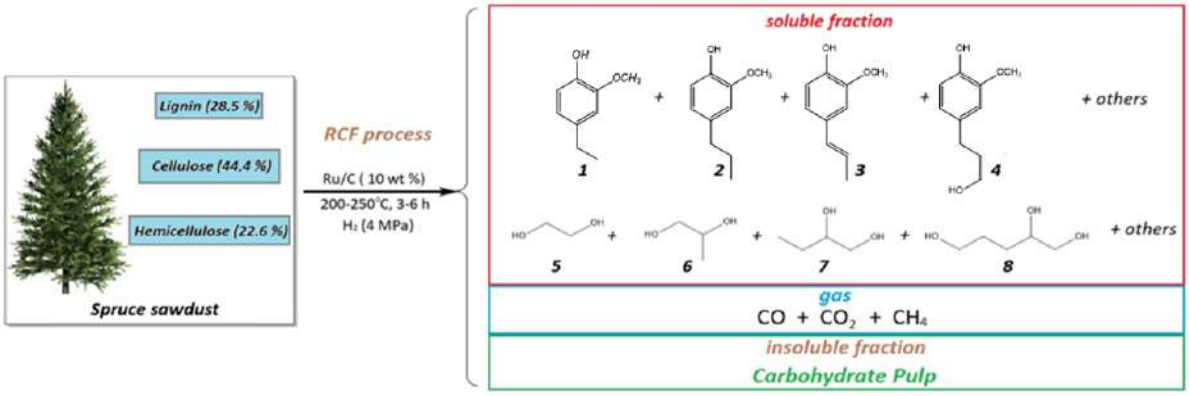


Рис. 1. Основные продукты восстановительного каталитического фракционирования древесины ели [2].

Другое, не такое очевидное, направление получения ароматических соединений из растительного сырья — использование фурановых производных, получаемых при кислотном катализе из полисахаридов. Из целлюлозы и гемицеллюлоз, содержащих гексозы, получают 5-гидроксиметил фурфурол (5-ГМФ), а из гемицеллюлоз, содержащих пентозы — фурфурол. Эти фурановые соединения и их производные могут вступать в реакции циклоприсоединения (реакции Дильса-Альдера) с диенофилами (алкенами, алкинами и аринами), а полученные аддукты могут быть ароматизированы с получением замещенных бензолов, в частности п-ксилола, или фенолов. В настоящее время, известно несколько методов таких превращений по реакциям каталитического восстановления и/или гидрирования, кислотно-катализируемых перегруппировок и др. [4].

В докладе будут рассмотрены указанные пути переработки растительного сырья в ароматические соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов: государственного задания ИХХТ СО РАН (№FWES-2021-0012) и РНФ (№21-73-20269).

Литература

1. A. V. Miroshnikova, A. S. Kazachenko, B. N. Kuznetsov, O. P. Taran, *Catalysis in Industry* 2022, **14**, 231.
2. O. P. Taran, A. V. Miroshnikova, S. V. Baryshnikov, A. S. Kazachenko, A. M. Skripnikov, V. V. Sychev, Y. N. Malyar, B. N. Kuznetsov, *Catalysts* 2022, **12**, 1384.
3. A. E. Settle, L. Berstis, N. A. Rorrer, Y. Roman-Leshkóv, G. T. Beckham, R. M. Richards, D. R. Vardon, *Green Chemistry* 2017, **19**, 3468.
4. G. M. Averochkin, E. G. Gordeev, M. K. Skorobogatko, F. A. Kucherov, V. P. Ananikov, *ChemSusChem* 2021, **14**, 3110.

ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: РАСТВОРИТЕЛИ, КАТАЛИЗАТОРЫ, РЕАГЕНТЫ

Андреев И.А.[1], *Ратманова Н.К.*[1], *Трушков И.В.*[1,2]

[1]*ФГБУ «НМИЦ ДГОИ им. Дмитрия Рогачева» Минздрава России, 117997, ул. Саморы Машела, 1, г. Москва, Россия*
[2]*ИОХ РАН, 119991, Ленинский пр-т, 47, г. Москва, Россия*

Протонными ионными жидкостями (ИЖ) называют солеобразные вещества, образованные органическими основаниями и кислотами (как органическими, так и неорганическими) и существующие в жидком состоянии при температуре ниже 100 °C (хотя иногда к ИЖ относят и соединения, плавящиеся несколько выше этой температуры). Они применяются как растворители, способные растворять и неорганические соли, и типичные органические соединения, которые обычно не растворяются в воде, используются при переработке целлюлозы, других биополимеров, а также отходов сельскохозяйственного и промышленного производства, способны выступать в качестве электролитов и как катализаторы различных процессов и т.д.

Недавно мы предложили новую концепцию применения протонных ИЖ в качестве реагентов тройного назначения: растворителей, кислотных катализаторов и реагентов, основанную на использовании ИЖ с нуклеофильным противоионом, в качестве которого выбрали тиоцианат-ион [1]. Эффективность этого подхода была продемонстрирована на модельных процессах раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов и эпоксидов, а также успешной реализацией новых домино-процессов, в которых протонная ИЖ выступает в качестве растворителя, обеспечивает активацию субстрата в результате общего кислотного катализа и предоставляет анион для участия в реакции в качестве нуклеофила (Схема 1). Обсуждается развитие этого подхода.

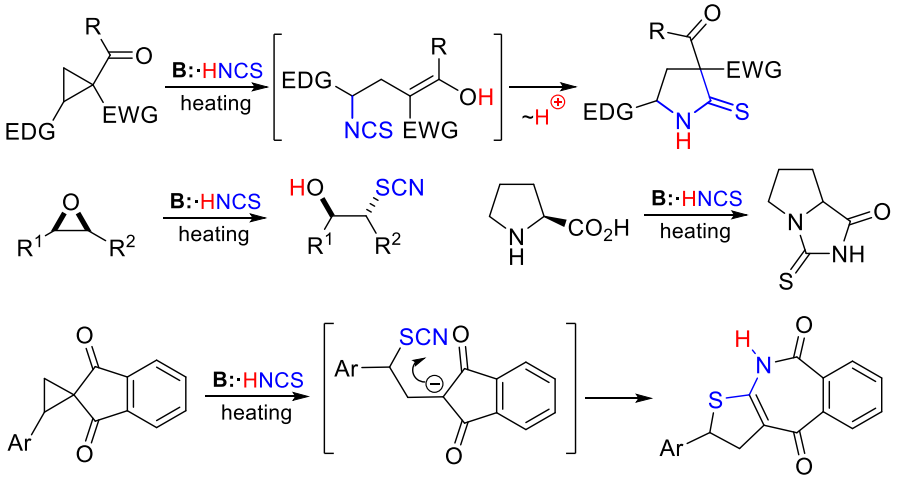


Схема. 1. Примеры использования протонных ИЖ как растворителей, катализаторов и реагентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-10212).

Литература

1. I. A. Andreev, N. K. Ratmanova, A. U. Augustin, O. A. Ivanova, I. I. Levina, V. N. Khrustalev, D. B. Werz, I. V. Trushkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 7927.

НАНОДОМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ

Черепанова С.В.[1], *Леонтьева Н.Н.*[2]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ЦНХТ ИК СО РАН,644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия*

В этом докладе будут обсуждены различные причины образования доменной структуры и подходы для ее исследования. Доменная структура с когерентными границами между доменами может образоваться как на этапе кристаллизации, так и в результате бездиффузионных структурных превращений. Наиболее часто домены регистрируются методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Что касается метода рентгеновской дифракции, то такой тип беспорядка нарушает трехмерную периодичность кристаллической структуры и требует анализа, выходящего за рамки стандартного метода Ритвельда. Рентгенограмма для структуры, состоящей из нанодоменов двух типов, не соответствует дифракционной картине от двухфазной системы. Характерные дифракционные эффекты: анизотропное уширение и смещение брэгговских рефлексов на порошковых дифрактограммах, появление диффузного рассеяния и перераспределение интенсивностей пиков вплоть до полного исчезновения некоторых пиков. Очевидно, что чем меньше размеры доменов, тем больше вклад междоменных границ, и тем больше выражены дифракционные эффекты. Существует два подхода для определения параметров нанодоменной структуры методом рентгеновской дифракции, основанных на создании модели нанодоменной структуры, на базе которой рассчитывается порошковая рентгенограмма. Далее параметры модели оптимизируются до наилучшего соответствия с экспериментом. В первом подходе создается вероятностная модель (усредненная по всем частицам) с пластинчатыми нанодоменами [1]. Во втором подходе домены могут быть различной формы, но требуется усреднение по ансамблю частиц [2]. Расчеты ведутся по формуле Дебая. Оба подхода позволяют учитывать форму частиц. Рассмотрим, в каких случаях может образоваться нанодоменная структура.

Одной из причин образования доменов во время кристаллизации является политипизм. Политипы имеют один состав и структурно состоят из одних и тех же слоев, но с различным способом укладки слоев в последовательность вдоль одной из осей кристалла. Разные последовательности укладки энергетически близки, что приводит к образованию пластинчатых нанодоменных структур. Дифракционные эффекты в слоистых двойных гидроксидах со структурой гидроталькита и манассеита, смешанных оксидах со структурой 2H и 3R делафоссита, сульфидах со структурой сфалерита и вюрцита проявляются для HKL рефлексов, не затрагивая 00L и HK0 пики (гекс.) [3,4].

Также бывает, что при достаточно высоких температурах две фазы растворяются друг в друге, однако при понижении температуры твердому раствору энергетически выгодно разделиться на две фазы. При резком охлаждении происходит спинодальный распад, для которого не требуется преодоление энергетического барьера для образования зародышей новой фазы. Как правило, две фазы находятся в определенном кристаллографическом соотношении, что приводит к когерентной стыковке доменов. Для оксидов $SrFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$, ($M=V^{5+}$ и $Mo^{6+}, 0.04 \le y \le 0.08$), полученных в вакууме при высокой температуре и имеющих структуру кубического перовскита $ABO_{3-\delta}$ с равномерным распределением большого количества кислородных вакансий $0.38<\delta<0.46$, было показано, что резкое охлаждение сохраняет катионную подрешетку, но приводит к

частичному упорядочению кислородных вакансий и образованию тетраэдров BO_4 вместо октаэдров BO_6. В свою очередь, это приводит к расслоению $ABO_{3-\delta}$ на домены со структурой перовскита ABO_3 и браунмиллерита $ABO_{2.5}$. Причем, дальний порядок сохраняет кубическую симметрию перовскита, а ближний имеет орторомбическую симметрию браунмиллерита. Расчеты рентгеновских дифракционных картин показали [5], что экспериментальные дифракционные картины соответствуют нанодоменной структуре, где в матрице со структурой кубического перовскита распределены домены со структурой орторомбического браунмиллерита, развернутые относительно друг друга на 90°. При этом, на рентгенограммах наблюдаются основные рефлексы, свойственные структуре кубического перовскита, и дополнительные слабые сверхструктурные рефлексы, которые можно проиндицировать в удвоенной кубической (тетрагональной $a=b\approx a_{per}$; $c\approx 2a_{per}$) ячейке. Сверхструктурные рефлексы существенно шире основных рефлексов.

Еще одной причиной для когерентного срастания доменов с разной структурой является топотаксия. Довольно часто структура образованной фазы определяется структурой предшественника. Например, термическое разложение слоистых двойных гидроксидов (СДГ), состоящих из положительно заряженных октаэдрических слоев $[Mg_{1-x}M_x(OH)_2]^{x+}$ (M=Al, Ga), между которыми находятся анионы $(CO_3)^{2-}{}_{x/2}$ и молекулы H_2O, происходит при T~900 °C с образованием MgO и шпинели MgM_2O_4. При более низких температурах образуются метастабильные фазы: дегидратированная (T~200°C) и смешанный оксид (T~400°C), структуры которых очень дефектны. Расчет дифракционных картин в рамках моделей 1D [6] и 3D разупорядоченных кристаллов показал, что термическое разложение СДГ происходит топотаксически. Октаэдрические слои, присутствующие в исходном СДГ, сохраняются в дегидратированной фазе и смешанном оксиде. При температуре ~200 °C СДГ теряет воду и образует разупорядоченную фазу со структурой гидроцинкита $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, которая образуется вследствие изменения ориентации CO_3 групп и выхода части катионов из октаэдрических слоев в тетраэдрические позиции межслоевого пространства. Дальнейшее прокаливание при T~400 °C приводит к появлению смешанного оксида, состоящего из октаэдрических слоев (как в структуре MgO) и тетраэдрических слоев, в которых тетраэдры упорядочены как в структуре шпинели. При этом дифракционные картины смешанных оксидов соответствуют структуре MgO с дополнительным диффузным рассеянием в малоугловой части пика 111, что приводит к перераспределению интенсивностей пиков. Структуры MgO и шпинели хорошо стыкуются, так как имеют одинаковую кислородную подрешетку. Включение слоистых элементов со структурой шпинели в MgO приводит к появлению двух пиков диффузного рассеяния в положениях брэгговских пиков шпинели 200 и 311, при этом характерный для шпинели пик 111 отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-23-10086.

Литература

1. С. Черепанова, *Журнал структурной химии*, 2012, **53**, 113.
2. R. Neder, T. Proffen *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations: A Cook Book Using the Program DISCUS*; OUP Oxford: Oxford, UK, 2008.
3. Д. Свинцицкий, В. Метальникова, С. Черепанова, А. Боронин, *Журнал структурной химии* 2022, **63**, 98501.
4. S. Cherepanova, E. Kozlova, *Materials* 2023, **16**, 692.
5. U. Ancharova, S. Cherepanova, *Journal of Solid State Chemistry* 2015, **225**, 410
6. N. Leont'eva, S. Cherepanova, L. Stepanova, V. Drozdov, A. Lavrenov *Crystals* 2022, **12**, 629.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИИ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Лавренов А.В.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Катализаторы на основе оксида алюминия [1-3] находят широкое применение в современных каталитических процессах, сопровождающихся протеканием кислотно-контролируемых реакций. Важными характеристиками таких катализаторов являются число и соотношение количеств кислотных центров различной природы, в частности бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ).

Разработка эффективных и достоверных методов оценки кислотных свойств гетерогенных катализаторов в условиях, приближающихся к условиям их практического использования, не теряют своей актуальности и сегодня [4]. Одним из таких методов может служить ЭПР-спектроскопия молекул-зондов, в частности основанная на применении донорных радикалов нитроксильного ряда, способных образовывать комплексы с кислотными центрами, а также ароматические углеводороды, превращающиеся в соответствующие катион-радикалы при взаимодействии с акцепторными центрами.

В работе рассмотрено развитие подходов по применению метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) к исследованию кислотных центров, расположенных на поверхности сложных оксидных систем с использованием молекул-зондов различной природы. Особое внимание уделено методическим аспектам применения ЭПР-спектроскопии молекул-зондов. На примере таких объектов, как борат-, молибдат- и вольфраматсодержащий оксид алюминия, активно применяющихся для получения нанесенных Pt-, Ni-, Ni-Co(Mo)-содержащих катализаторов гидрогенизационных процессов, показано влияние химического состава на уровень кислотных свойств, установленных с применением в качестве зондов 4,4,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО), (2,2,3,4,5,5-гексаметилимидазолидин-1-ил)оксиданила (ГЕМИО), перилена, антрацена, нафталина и толуола [2,3,5–8]. Один из наиболее важных с точки зрения практики результатов исследования, демонстрирующих возможности разработанных ЭПР-методик, заключается в установлении линейных корреляций изомеризационной активности катализаторов $Pt/B_2O_3–Al_2O_3$, $NiMo/B_2O_3–Al_2O_3$, $NiMo/WO_3–Al_2O_3$ в процессах гидроизомеризации бензола/гексана и гидродеоксигенации растительного масла с количеством БКЦ, определяемого как количество катион-радикалов перилена.

Предложенные походы позволяют получать новую информацию о превращениях молекул-зондов на поверхности алюмооксидных катализаторов, а также могут служить основой для разработки более достоверных и информативных методик изучения кислотных центров методом ЭПР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. M. Trueba, S.P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, **17**, 3393.

2. А.А. Непомнящий, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.Л. Юрпалов, Т.И. Гуляева, Н.Н. Леонтьева, В.П. Талзи, *Журн. приклад. химии*. 2017, **90**, 1613.
3. В.Л. Юрпалов, Е.Д. Федорова, В.А. Дроздов, А.В. Лавренов, *Кинет. катал.* 2016, **57**, 548.
4. G. Busca, A. Gervasini, In *Adv. Catal.; Song, C., Ed.*; Academic Press: 2020; Vol. 67, P. 1.
5. В.Л. Юрпалов, В.А. Дроздов, Н.В. Антоничева, А.А. Непомнящий, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, *Кинет. катал.* 2019, **60**, 257.
6. В.Л. Юрпалов, В.А. Дроздов, А.А. Непомнящий, Е.А. Булучевский, *Рос. хим. журн.* 2018, **62**, 124.
7. V.L. Yurpalov, A.A. Neponiashchii, V.A. Drozdov, N.V. Antonicheva, E.A. Buluchevskiy, A.V. Lavrenov, *Magn. Reson. Chem.* 2021. **59**, 600.
8. V.L. Yurpalov, V.A. Drozdov, T.R. Karpova, A.V. Lavrenov, A.A. Nepomnyashchii, E.A. Buluchevskiy, *J. Phys. Chem. C.* 2022, **126**, 1809.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К УЛУЧШЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Яшник С.А.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Дизельные двигатели стационарных и мобильных источников выбрасывают в окружающую среду не только сажу и NOx, но и широкий спектр органических и неорганических токсичных соединений. Для снижения количеств выбрасываемых токсичных соединений в выхлопной тракт автомобилей интегрируют каталитические системы очистки, с помощью которых токсичные соединения (CO, CH, NO_x, сажа) превращают в нетоксичные (CO_2, H_2O, N_2).

В докладе будут обсуждаться вопросы о месте окислительного катализатора в современной системе очистки отработанных газов автомобилей с дизельным двигателем (ОГ ДД), способы улучшения и оптимизации окислительных катализаторов, предназначенных для нейтрализации монооксида углерода и углеводородов до уровня действующих экологических стандартов, а также пути снижения содержания металлов Pt-группы в указанных каталитических системах.

Окислительный катализатор (или DOC от англоязычного термина diesel oxidation catalyst) является одним из важнейших компонентов современных многофункциональных систем очистки ОГ ДД. Основная функция DOC заключается в глубоком окислении CO и углеводородов; побочная – окисление NO в NO_2, необходимое для повышения эффективности работы других блоков системы очистки (DeNOx, сажевого фильтра и других).

Составы и рецептуры приготовления современных DOC на основе благородных металлов (Pt, Pd) известны и успешно эксплуатируются. Содержание платиновых металлов в DOC варьируют в пределах 50 – 125 г/фут^3 (эквивалентно 1.75 – 4.5 г/л) в зависимости от мощности двигателя; соотношение Pt/Pd преимущественно находится в интервале 2 – 5. Электронное состояние Pt и Pd зависит от способа нанесения, размера частиц, соотношения Pt/Pd и силы взаимодействия частиц с носителем, а также от температуры и состава реакционной среды.

Современные исследования сконцентрированы на поиске подходов к повышению эффективности каталитического действия DOC и к снижению содержания благородных металлов в DOC без потери эффективности. Практические перспективы имеют следующие научные подходы, основанные на использовании:

1) размерного и структурного эффектов благородных металлов на каталитическое окисление CO, C_1–C_6 углеводородов и NO;
2) эффекта взаимодействия благородного металла с носителем, усиливающегося после модифицирования носителя или активного компонента химическими добавками;
3) синергетических эффектов в активности между благородными металлами и оксидами переходных металлов.

К примеру, использование синергетических эффектов в каталитической активности между MnO_x/Al_2O_3 и $PtPd/Al_2O_3$ позволило снизить содержание благородных металлов в DOC до 5 - 15 г/фут^3 (0.175 – 0.52 г/л) [1 - 3], без потери каталитической эффективности системы в окислении CO и углеводородов. Эффективность каталитического действия системы Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3 основана на эффектах

термоактивации MnO_x/Al_2O_3 систем [4 - 6] и синергизме между Pt и высокодисперсными частицами Mn_3O_4 в окислении углеводородов и CO [1, 2, 7], усиливающемся при добавлении Pd [3]. Система Pt-Pd-MnO_x/Al_2O_3 обладает высотой термической стабильностью, обусловленной как отсутствием фазовых превращений с β-$Mn_3O_4/\delta,\alpha$-Al_2O_3-Mn^{3+} [5, 6, 8], так и повышенной устойчивостью к спеканию нанодисперсных частиц Pt при добавлении PdO [9]. Оба фактора повышают срок службы катализатора.

В целом, перечисленные выше подходы позволяют регулировать силу взаимодействия реагентов (CO и CH) с активным центром на основе благородного металла и обеспечивать активацию молекулярного кислорода (рис. 1), тем самым гарантируя высокую эффективность каталитической системы в окислении CO/CH.

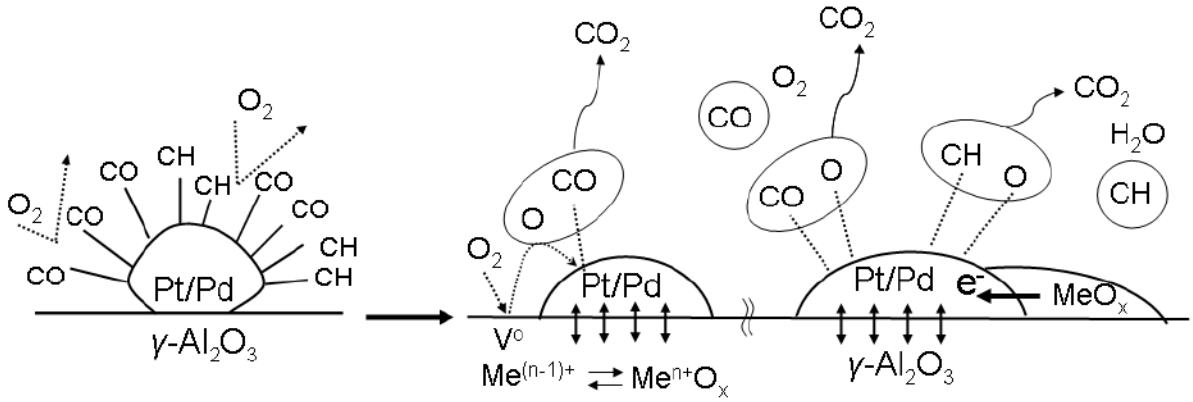


Рис. 1. Схематическое представление изменений каталитического действия DOC после модифицирования носителя и/или введения оксида переходного металла

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект АААА-А21-121011390010-7).

Литература

1. S.A. Yashnik, A.V.Porsin, S.P.Denisov, N.M. Danchenko, Z.R. Ismagilov, *Top. Catal.* 2007, **42/43**, 465.
2. S. A. Yashnik, A. V. Ishchenko, L. S. Dovlitova, Z. R. Ismagilov, *Top. Catal.* 2017. **60,** 52.
3. S.A. Yashnik, S.P. Denisov, N.M. Danchenko, Z.R. Ismagilov, *Appl. Catal. B* 2016, **185**, 322.
4. П.Г. Цырульников, В.С. Сальников, В.А. Дроздов, С.А. Стукен, А.В. Бубнов, Е.И. Григоров, А.В. Калинкин, В.И. Зайковский, *Кинетика и катализ* 1991, **32**, 439
5. S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, V.V. Ushakov, V.A. Rogov, I.A. Ovsyannikova, *Catal. Today* 2006, **117**, 525.
6. S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, *Top. Catal.* 2012, **55**, 818.
7. S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, V.V. Ushakov, N.M. Danchenko, S.P. Denisov, *Top. Catal.* 2004, **30/31**, 293.
8. P.G. Tsyrulnikov, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, A.I. Boronin, S.V. Koscheev, T.G. Starostina, A.V. Bubnov, E.N. Kudrya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002, **179**, 213.
9. C. Carrillo, A. DeLaRiva, H. Xiong, E. J. Peterson, M.N. Spilde, D. Kunwar, R.S. Goeke, M. Wiebenga, S.H. Oh, G. Qi, S.R. Challa, A.K. Datye. *Appl. Catal. B: Env.* 2017, **218**, 581.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1. – Методы исследования функциональных материалов.

РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ И ИК-СПЕКТРА ГЛУТАМАТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Беспалов Д.В., Голованова О.А.

ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия

Для расчета модельной структуры использовался стандартный пакет программ для квантово-химического моделирования, в котором реализован метод DFT (B3LYP) в базисе 6-31G, GAMESS (US). Базис 6-31G включает одну базисную функцию для внутренней оболочки, сгруппированную из шести гауссовых функций, и набор из внутренней функции, сгруппированный из трех гауссовых и внешней не сгруппированной гауссовой функции для валентной оболочки каждого атома [1]. Построена структурно-динамическая модель глутамата кальция, минимизирована энергия модели глутамата кальция, рассчитана структура, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении.

Синтез соединения проводился с использованием мольного соотношения кальций-аминокислота – 1:1. За основу был взят метод синтеза аналогичных соединений из работы [2]. Навеску Glu (0.441 г) растворяли в 2 мл дистиллированной воды (pH~5.46). Затем добавляли навеску $CaCl_2*2H_2O$ (0.441 г). Использовали выпаривание раствора при комнатной температуре, в процессе которого происходит химическая реакция АК с ионом Ca^{2+} и кристаллизация полученного соединения. Через 7 дней получали осадок кристаллической формы. Осадок отфильтровывали и промывали малым количеством воды, сушили при температуре 50-60°С для удаления лишней влаги.

Групповой состав синтезированного образца проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр был получен на спектрофотометре ФСМ 2202. Спектры регистрировались с разрешающей способностью 4 $см^{-1}$. Спектр исследуемого образца регистрировался в диапазоне от 500 до 4000 $см^{-1}$. Обработка данных и построение спектров осуществлялись с помощью программы OriginPro 2019b

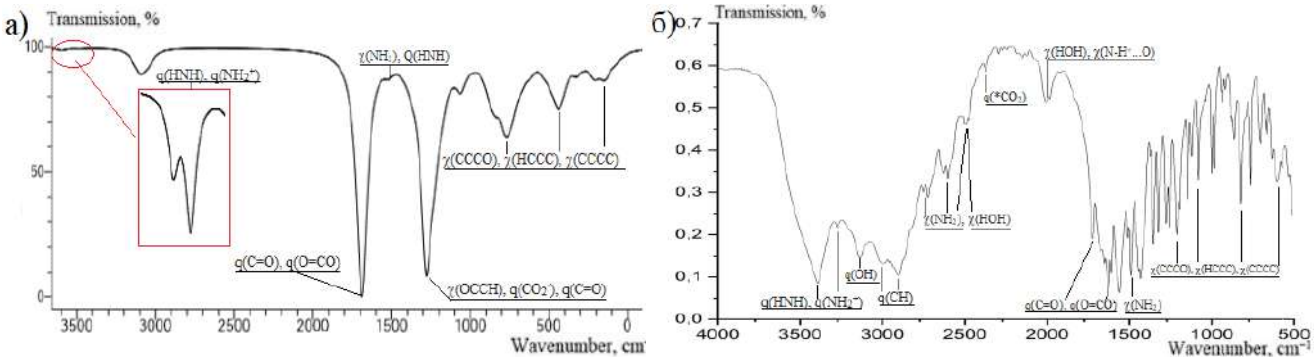


Рис. 1. ИК спектр a) расчётной (DFT в базисе 6-31G) модели глутамата кальция; b) синтезированного комплексного соединения Ca^{2+}:Glu.

Анализ полученных спектров демонстрирует:

1. Сильные полосы ν_{as}(C=O)=1685 $см^{-1}$, ν_{as}(C-O)=1281 $см^{-1}$ для спектра модели глутамата кальция и ν_{as}(C=O)=1627 $см^{-1}$, ν_{as}(C-O)=1258 $см^{-1}$ для синтезированного соединения Ca^{2+}:Glu. Погрешности ~2%, свидетельствует о том, что ион Ca^{2+} в синтезированном соединении взаимодействует с карбоксильной группой так же, как и в предполагаемой модели.

2. В модельном спектре, наблюдаем наличие двух полос $v_{as}(NH_2)$=3482 см$^{-1}$ и $v_s(NH_2)$=3136 см$^{-1}$, которые, как правило, отсутствуют в спектре чистых АК из-за биполярного строения. Полосы $v_{as}(NH_2)$=3392 см$^{-1}$ и $v_s(NH_2)$=3137 см$^{-1}$ так же обнаруживаются в спектре синтезированного соединения Ca^{2+}:Glu соотношение 1:1, погрешность ~2%, что согласуется с предположением о донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи иона Ca^{2+} с Glu с участием неподеленной электронной пары атома азота.

3. Отсутствие специфической полосы на спектре модельного соединения в области ~2006 см$^{-1}$, говорит об отсутствии сильного взаимодействия N-H^{+}...O, но данные полосы обнаруживаются в спектре синтезированного соединения. И как следствие можно выдвинуть предположение, о том, что полученное комплексное соединение имеет взаимодействие между NH_2 группой АК и структурной водой, тогда как данная модель не учитывает данного влияния.

4. В области "отпечатков пальцев" 500-1500 см$^{-1}$ лежат полосы поглощения деформационных колебаний скелета органической молекулы глутаминовой кислотой, содержащие связи C-C, C-O, C-N, и др. причем для этой области не характерны колебания, принадлежащие отдельным связям.

Исходя из совокупности факторов, наличие которых достоверно указывает на то, что предполагаемое комплексное соединение Ca^{2+}:Glu имеет состав такой же, как и в модельное соединение, но с тем отличием, что в структуре синтезированного комплекса имеется вода, и вероятен донорно-акцепторный механизм образование связи Ca-N, который не учитывается в модельном соединении.

Таким образом, построена структурно-динамическая модель глутамата кальция методом DFT(B3LYP) в базисе 6-31G, представлены геометрические характеристики изолированной молекулы. Дан анализ и расшифрован ИК-спектр модели глутамата кальция. Основываясь на приведенных данных квантово-химических расчетах ИК-спектра модели соединения глутамата кальция сделан вывод о строении ранее синтезированного комплекса Ca^{2+}:Glu - оно адекватно описывается с построенной моделью, но имеет ряд отличий: наличие внутриструктурной воды, вероятное наличие ковалентной связи образованной по донорно-акцепторному механизму неподеленной пары атома азота с ионом Ca^{2+}. Наблюдаемые сдвиги в низкочастотную сторону в ИК-спектре синтезированного соединения Ca^{2+}:Glu относительно ИК-спектра модели может быть объяснена влиянием водородных связей, которые вероятно имеют место в образованном комплексе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023-«Фундаментальная теория кристаллизации ОМА и физико-химических методов исследования патогенного минералообразования в организме человека с целью профилактики, блокирования патогенов и создания биомиметических систем доставки лекарств»).

Литература

1. В. Кон, *УФН* 2002, **172**, 3.
2. Д. В. Беспалов, О. А. Голованова, *Бутлеровские сообщения* 2021, **65**, 1.
3. W. Fischer, H. Eysel *J. Mol. Struc.* 1997, **415**, 3.
4. Л. М. Бабков, М. В. Королевич, Е. А. Моисейкина *Журн. прикл. спектр.* 2010, **77**, 2.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОБРАЗЦАХ БИОЧАРА

Бородаевский М.М., Дубинин Ю.В., Елецкий П.М., Яковлев В.А.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Очистка водных ресурсов является острой проблемой современности. Загрязнение может быть вызвано как токсичными органическими веществами, так и неорганическими соединениями, в частности тяжелыми металлами. Одним из старейших способов очистки является адсорбция. Адсорбция не способна полностью удалить загрязняющее вещество из воды, так как этот процесс протекает до достижения определенной равновесной концентрации, однако он остается эффективным способом первичной очистки. Существует большое разнообразие адсорбентов, в том числе оксиды кремния и алюминия, цеолиты и активированные угли. Среди различных видов активированных углей, особое внимание, в настоящее время, уделяется биочарам. Биочаром называют углеродный остаток, образующийся при карбонизации биомассы. В институте катализа разработан эффективный способ получения биочаров – карбонизация отходов сельского хозяйства в кипящем слое катализатора. В результате применения данного подхода образуются материалы с развитой удельной поверхностью. Кроме того, решается проблема накопления большого количества отходов биомассы за счет их превращения в полезный материал.

В данной работе исследовалась сорбционная емкость различных адсорбентов (уголь, торф, биочар из рисовой шелухи и биочар из пшеничных отрубей) по отношению к катионам тяжелых металлов (медь и никель) и органическим красителям (метиловый зелёный и бромфеноловый синий), а также определялись термодинамические параметры данного процесса.

В результате исследования была разработана методика проведения сравнительных экспериментальных исследований адсорбции и получены значения сорбционных ёмкостей различных адсорбентов в водном растворе. Также были определены термодинамические параметры рассматриваемого процесса.

Литература:

1. Yeletsky P.M. et al. Conversion of natural feedstocks to porous carbons via carbonization in fluidized catalyst bed followed by leaching the feedstock mineral template phase: A comparison of biomass and sedimentary raw manuterials // Fuel Processing Technology. Elsevier B.V., 2022. Vol. 226.

2. Tan X. et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 125. P. 70–85.

3. Рогов В.А., Антонов А.А., Арзуманов С.С. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинакмика и кинетика: учеб.-метод. пособие. 2nd ed. / ed. Рогов В.А., Пармон В.Н. Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. Vol. 1. 183–218 p.

4. Brennan C.R. Mathematical modelling. Nova Science Publishers, 2011. 613 p.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ β-КРИСТОБАЛИТА

Гаджимурадов С.Г.[1], *Максумова А.М.*[1], *Сулейманов С.И.*[1,2,3], *Абдулагатов И.М.*[1]

[1]*Кафедра физической и органической химии ДГУ,*
ул. М. Гаджиева, 43а, 367001, г. Махачкала, Россия
[2]*Аналитический центр коллективного пользования ИФ ДФИЦ РАН,*
ул. М. Гаджиева, 45, 367000, г. Махачкала, Россия
[3]*Кафедра химии ДГТУ, пр-т И. Шамиля, 70, 367026, г. Махачкала, Россия*

Как показывают экспериментальные исследования процессов термического атомно-слоевого осаждения (АСО) пленок оксида молибдена (MoO_x) на поверхности β-кристобалита с использованием $MoOCl_4$ и H_2O [1] преимущественно образуются монофункциональные (монодентатные) структуры -O-$MoOCl_x(OH)_{3-x}$ с различным количеством поверхностных ОН-групп, которые возникают при газофазном гидролизе во вторичных реакциях каждого цикла АСО:

$$]\text{-O-}MoOCl_3^* + 3H_2O_{(г)} \rightarrow]\text{-O-}MoO(OH)_3^* + 3HCl_{(г)},$$

где * – поверхностные реакционные группы,] – поверхность, HCl – газообразный продукт поверхностных реакций.

Степень протекания данных реакций сильно зависит от концентрации активных ОН-групп на поверхности β-кристобалита [2], а возможность её определения является актуальной задачей, так как полнота замещения Cl-лигандов на ОН-группы влияет на качество получаемых пленок MoO_x.

Экспериментально степень протекания этих реакций, а соответственно, и концентрацию поверхностных ОН-групп, на наш взгляд, можно оценить количественно с помощью интегральных спектроскопических параметров асимметрии и эксцесса [3], рассчитанных из массива данных ИК-спектров оксидных молибденсодержащих структур на поверхности β-кристобалита. Но для оценки корреляции этих параметров и степени полноты протекания вторичных реакций замещения необходимо знать закономерности изменения характеристических частот колебаний атомов ОН-группы. Для решения этой проблемы нами были выполнены квантовые расчёты ИК-спектров молибденсодержащих структур -O-$MoOCl_x(OH)_{3-x}$ (x=1-3) методом DFT/PBE/def2-TZVP, с использованием кластерных моделей поверхности SiO_2 на основе сечения <111> с параметрами β-кристобалита (в качестве псевдоатомов использовали атомы H). Все расчёты были проведены в программе Orca 4.2.0.

Из анализа полученных расчётных данных, нами выявлены следующие закономерности: максимальная частота поглощения 3772 $см^{-1}$ наблюдается у несвязанных ОН-групп на модельных кластерах β-кристобалита; у относительно связанных вицинальных ОН-групп частота поглощения падает до 3318-3460 $см^{-1}$; замещение Cl-лигандов на ОН-группы происходит с снижением частоты до 3697 $см^{-1}$; с уменьшением ближайшего расстояния между электроотрицательными атомами и ОН-группами в глубине молибденсодержащих структур частота уменьшается до 2457 $см^{-1}$.

В целом, с увеличением степени полноты замещения Cl-лигандов на ОН-группы происходит снижение частоты с 3697 до 2457 $см^{-1}$, на практике степень этого снижения можно количественно оценить с помощью вышеупомянутых спектральных параметров асимметрии и эксцесса.

Представленный подход, возможно, послужит основой создания новых экспериментальных методик исследования и мониторинга полноты протекания реакций в АСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное Задание FZNZ-2020-0002).

Литература

1. А. М. Максумова, И. М. Абдулагатов, Д. К. Палчаев и др., *Журн. Физ. Химии* 2022, **96**, 1490.
2. Е. О. Дроздов, А. Н. Гукова, С. Д. Дубровенский и др., *Журн. Орг. Химии* 2016, **86**, 1551.
3. E. A. Pankrushina, A. S. Kobuzov, Y. V. Shchapova et al., *J. Raman Spectrosc*, 2020, **51**, 1549.

ВЛИЯНИЕ МОДУЛЯ Si/Al НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ZSM-5

Гренев И.В.[1,2], *Гаврилов В.Ю.*[2]

[1]*НГУ, 630090, ул. Пирогова 1, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Цеолиты широко используются в качестве катализаторов и носителей активных компонент в ряде промышленно значимых каталитических процессов. Концентрация и размещение атомов алюминия в каркасе цеолитов определяют количество и силу Бренстедовских кислых центров. Существующие физико-химические методы исследования позволяют получать только “брутто” информацию о концентрации и распределении Al по образцу. В то же время адсорбционные методы могут стать полезным инструментом для исследования размещения Al непосредственно внутри кристаллического объема цеолитов.

Ранее авторами был разработан адсорбционный метод, позволяющий исследовать размещение атомов Si внутри кристаллического объема структуры кремнийалюмофосфатов (SAPO) [1,2]. Основу метода составляет комбинация расчетных и экспериментальных данных по адсорбции азота и водорода при 77 K. В данном методе с помощью адсорбции азота определяется удельная внешняя поверхность и объем микропор образца. Далее, на основе измеренной изотермы адсорбции водорода при 77 K, определяется плотность водорода адсорбированного только в микропорах образца $\beta(P)$ по следующему выражению:

$$\beta(P) = [\alpha_{\Sigma}(P) - S_{\alpha}\, \alpha_{S}(P)] / V_{\mu} \qquad (1)$$

где $\alpha_{\Sigma}(P)$ – полная адсорбция водорода в образце при давлении P, $\alpha_{S}(P)$ – адсорбция водорода единицей площади внешней поверхности образца, S_{α} и V_{μ} – удельная внешняя поверхность и объем микропор, определенные по адсорбции азота. Такой подход к обработке экспериментальных данных позволяет исследовать только кристаллический объем структуры, то есть только там, где есть микропоры (Рисунок 1). Так как в области низких давлений величина адсорбции определяется взаимодействием адсорбат – адсорбент, изменение химического состава стенок микропор будет существенно влиять на адсорбционные свойства образца.

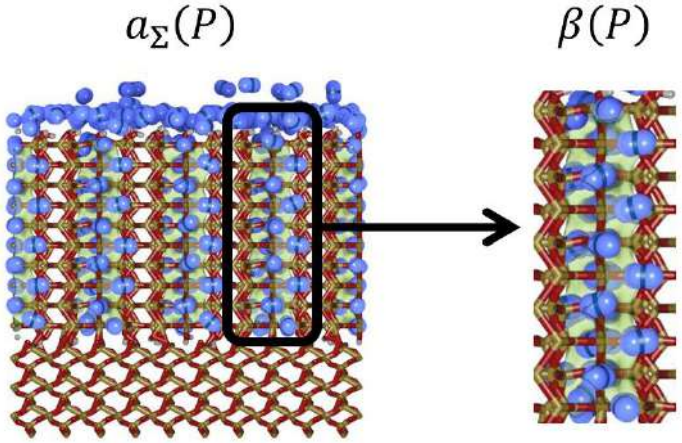


Рис. 1. Схематическое сравнение полной величины адсорбции водорода в образце $\alpha_{\Sigma}(P)$ и плотности водорода адсорбированного только в микропорах образа $\beta(P)$.

В качестве характеристики начального участка изотермы адсорбции используют адсорбционную константу Генри K_H, которая рассчитывается как тангенс угла наклона изотермы адсорбции. Применяя методы молекулярного моделирования возможно рассчитать зависимость K_H от количества гетероатомов замещенных в структуру. Таким образом, комбинируя расчетные и экспериментальные данные можно решить обратную задачу по определению размещения и концентрации гетероатомов, замещенных непосредственно в кристаллической структуре.

Данный адсорбционный подход может быть расширен на исследование размещения Al в структуре цеолитов. Так, в данной работе исследован ряд образцов ZSM-5 (топология MFI) при вариации модуля Si/Al от 23 до 550. С помощью адсорбции азота при 77 K определены внешняя поверхность и объем микропор. На основе данных по адсорбции водорода при 77 K, используя уравнение (1), определены зависимости плотности водорода адсорбированного только в микропорах образа β от давления P. Для каждого исследуемого образца определены адсорбционные константы Генри K_H. Обнаружено, что при уменьшении модуля Si/Al (увеличении количества Al в структуре) константа Генри K_H возрастает. Причем, величины K_H для образцов с низким модулем (Si/Al = 23) и с высоким модулем (Si/Al = 550) отличаются друг от друга более, чем в 5 раз, что свидетельствуют о высокой чувствительности предложенного адсорбционного метода. В работе предложена модель, позволяющая описывать зависимость адсорбционной константы Генри K_H от количества атомов Al на элементарную ячейку. Данная модель может быть использована для качественной характеризации равномерности распределения Al по структуре цеолитов ZSM-5.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. I.V. Grenev, V.Yu. Gavrilov, Microporous and Mesoporous Materials 2020, **294**, 109906.
2. I.V. Grenev et al., Microporous and Mesoporous Materials 2021, **328,** 111503.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕДНО-АЛЮМИНИЕВЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Грудин К.Е., Терехова Е.Н., Бельская О.Б.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) - неорганические соединения с общей формулой $[M^{2+}_{1-x}M^{2+}_{x}(OH)_2]\ [A^{n-}]_{x/n}\cdot mH_2O$, где M - катионы металлов, A - межслоевой анион, x - молярное отношение $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, а m - количество молекул воды. СДГ являются аналогами природного минерала гидротальцита состава $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$, но, благодаря развитию синтетических методов, удалось заменить катионы Mg^{2+} рядом двухвалентных катионов (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}), а катионы Al^{3+} – трех- и даже четырехвалентными катионами с близкими ионными радиусами, например, In^{3+}, Ga^{3+}, Au^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ce^{3+}, Sn^{4+}, Zr^{4+} [1]. Встраивание переходных металлов в структуру полиметаллических гидроксидных слоев СДГ позволяет осуществить однородное распределение катионов активных металлов, а при последующих термических обработках избежать спекания и образования крупных металлических частиц. В связи с этим материалы на основе СДГ, содержащие катионы переходных металлов, находят широкое применение в качестве предшественников катализаторов. Особый интерес представляют собой Cu-содержащие катализаторы данного типа благодаря доступности, мягким условиям восстановления меди и высокой селективности гидрирования нитро- и альдегидных групп в составе полифункциональных соединений [2]. Однако поведение Cu^{2+} по сравнению с другими M^{2+} при синтезе СДГ методом соосаждения имеет особенности, связанные с природой катиона меди. Поскольку двухвалентная медь содержит девять электронов на 3d орбитали, это является одной из причин ее главного кристаллохимического свойства – эффекта Яна-Теллера, связанного с тем, что искажение октаэдрической координационной структуры приводит к выигрышу в энергии [3]. В определенных условиях, благоприятных расположению катионов Cu^{2+} в близлежащих октаэдрах, образование соединений меди с искаженными октаэдрами (таким как малахит, руаит) становится энергетически предпочтительнее образования фазы СДГ. Поэтому при получении CuAl-СДГ требуется более детальный контроль параметров синтеза - pH реакционной среды, температуры старения маточного раствора, порядка добавления реагентов и соотношения Cu^{2+}/Al^{3+}, CO_3^{2-}/Al^{3+}, OH^-/CO_3^{2-}.

Для оптимизации pH осаждения был выполнен эксперимент, в котором осуществлялось постепенное добавление раствора осадителя (1M раствор Na_2CO_3 и 3.5M раствор NaOH) к раствору, содержащему нитраты алюминия и меди (50 мл 0.5M $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ и 50 мл 0.25M $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$). В результате была установлена зависимость pH раствора от объема добавленного осадителя (рис. 1а).

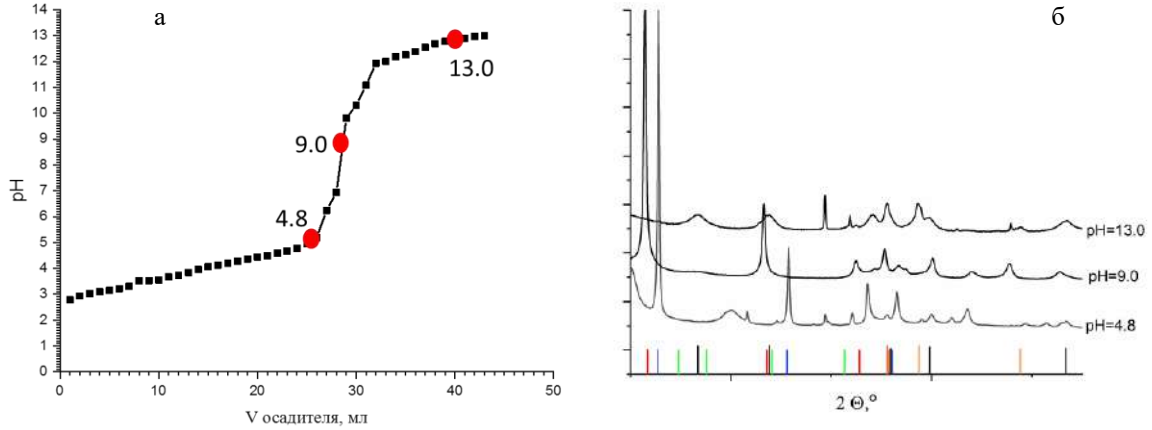


Рис. 1. Зависимость значения pH от объема осадителя (а) и дифрактограммы образцов, полученных при разных значениях pH (б). Красные линии – основные рефлексы СДГ $Cu_{2.5}Al_2C_{1.7}O_{8.9}\cdot 5.2H_2O$, PDF 00-046-0099; синие линии – основные рефлексы $Cu_2(NO_3)(OH)_3$, PDF 00-045-0594; зеленые линии – основные рефлексы $(CuOH)_2CO_3$, PDF 00-056-0001; черные линии – основные рефлексы $Cu(OH)_2$, PDF01-080-0656; оранжевые линии – основные рефлексы CuO, 01-089-5895.

При фиксированных значениях pH (4.8, 9.0 и 13.0), соответствующих выделенным точками участкам на кривой титрования (рис. 1а), отбирались пробы образовавшегося в данных условиях осадка для анализа процессов, происходящих на различных стадиях формирования целевого CuAl-СДГ. Согласно данным РФА (рис. 1б), при более низких значениях pH основными фазами являлись гидроксинитрат $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ (руаит) и гидроксикарбонат $(CuOH)_2CO_3$ (малахит) меди. Начиная с pH=8.0, СДГ образуется в значительном количестве, однако продукт не является однофазным, присутствует сопоставимое количество фазы руаита. В диапазоне pH 9 - 10.5 был получен однофазный продукт CuAl-СДГ с отношением Cu/Al=2. При увеличении pH до 13 происходит разрушение структуры СДГ, и наблюдается формирование гидроксида и оксида меди.

Еще одним ключевым фактором, определяющим фазовый состав продукта, является соотношение CO_3^{2-}/Al^{3+}. Если синтез MgAl-систем традиционно проводят при существенном избытке карбонат-ионов, то в случае CuAl-СДГ было показано, что при содержании CO_3^{2-}, существенно превышающем стехиометрическое значение, наряду с целевой фазой СДГ в значительных количествах присутствует фаза малахита. Установлено, что при фиксированном отношении CO_3^{2-}/Al^{3+}, равном 0.76, в области оптимальных значений pH порядок добавления реагентов не оказывает влияния на процесс формирования фазы СДГ. В данных условиях синтеза температуры осаждения и старения маточного раствора (25-70ºC) также не влияют на фазовый состав образующегося осадка, но позволяют регулировать кристалличность целевого CuAl-СДГ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. О.Б. Бельская, В.А. Лихолобов, *Кинетика и катализ* 2022, **63(6)**,695.
2. M.V. Bukhtiyarova, *Journal of Solid State Chemistry* 2019, **269,** 494.
3. F. Cavani, F. Trifiro, A.Vaccari, *Catalysis Today* 1991, **11**, 173.

АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

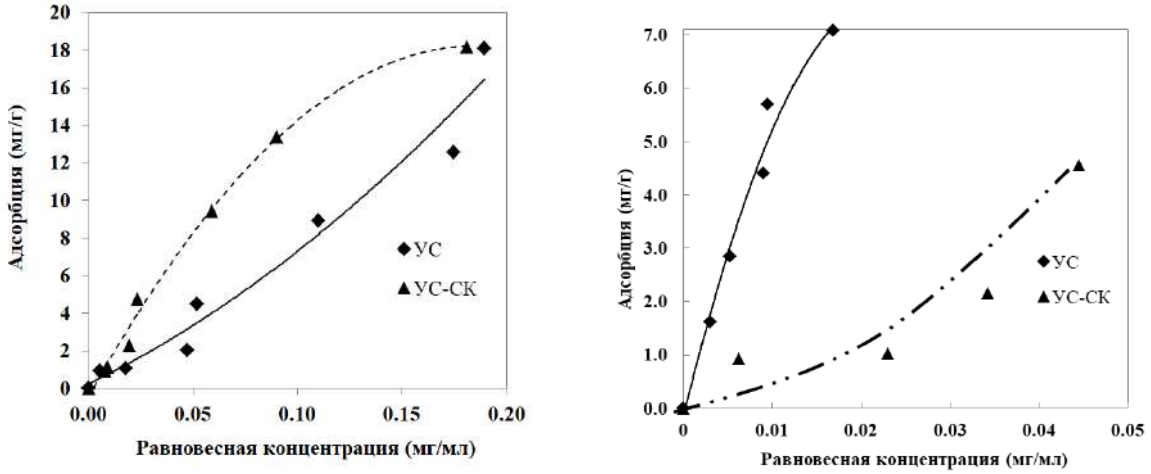
Делягина М.С., Корниенко Н.В., Седанова А.В.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Эффективность сорбентов оценивают количественно по трем основным параметрам: адсорбционная емкость, удельная площадь поверхности и селективность сорбента [1, 2]. Для прогнозирования эффективности сорбционных материалов медицинского и ветеринарного назначений в качестве веществ, моделирующих токсичные соединения различной природы, широко используют органические красители - основный метиленовый синий и кислотный метаниловый желтый [3].

В данной работе изучены адсорбционные свойства красителей на углеродном сорбенте до модифицирования (образец УС) и после адсорбции 0,15 % масс. водного раствора салициловой кислоты (образец УС-СК).

Изучены физико-химические характеристики и свойства исследуемых сорбентов: удельная площадь поверхности, объем пор, количественный состав поверхностных функциональных групп, pH точки нулевого заряда. Исследована адсорбция органических красителей метиленового синего (МС) и метанилового желтого (МЖ) из водных индивидуальных растворов в статических условиях при комнатной температуре в диапазоне концентраций модельных веществ 0.1-2.0 мг/мл. Получены изотермы адсорбции органических красителей на исследуемых сорбентах и определены параметры адсорбции (рис.1). Проведен анализ полученных результатов и соответствующие расчеты.



а) б)

Рис. 1. Изотермы адсорбции МС (а) и МЖ (б) на углеродных сорбентах

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Литература

1. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, *Materials Advances* 2021, **2**, 598.
2. A. Azari, R. Nabizadeh, S. Nasseri, *Chemosphere* 2020, **250**, 126238.
3. S. Li, *Applied Surface Science* 2021, **540**, 148386.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КИРАЛЬНЫХ ГЕЛИМАГНИТНЫХ СТРУКТУР

Евсин Д.В.[1], *Прудников П.В.*[1,2], *Мамонова М.В.*[1], *Борзилов В.О.*[1]

[1]*ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия*
[2]*ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская 54, г. Омск, Россия*

Магнитные кристаллы со слоистой структурой, в которых наблюдается периодическое киральное гелимагнитное упорядочение, интересны в качестве материалов для устройств спинтроники [1]. К таким структурам относится гелимагнетик $CrNb_3S_6$, обладающий кристаллографической киральностью и одноосным взаимодействием Дзялошинского-Мория [2]. Экспериментальные исследования показали зависимость периода кирального гелимагнетика от внешнего магнитного поля при постоянной температуре, а именно переход к состоянию киральной солитонной решётки в тонких сколах [3].

В данной работе исследуются магнитные свойства одноосного кирального гелимагнетика $CrNb_3S_6$ путём первопринципных расчётов с применением программно-пакетного комплекса VASP [4]. Кристаллическая структура исследуемой системы представлена на рис. 1. В расчётах использовалась 200-атомная суперъячейка с постоянной решетки a = 121.01 Å [5]. Количество k-точек сетки Монкхорста-Пака принималось равным 3x3x3. Величина энергии обрезания устанавливалась равной 400 эВ. Для распространённой вдоль оси C суперъячейки вектор распространения спиновой спирали задавался q = 0.05a по направлению вдоль оси C. В ходе расчётов были получены значения проекций магнитных моментов атомов хрома. Также было получено значение полной энергии системы Etot = −1508.99256 эВ.

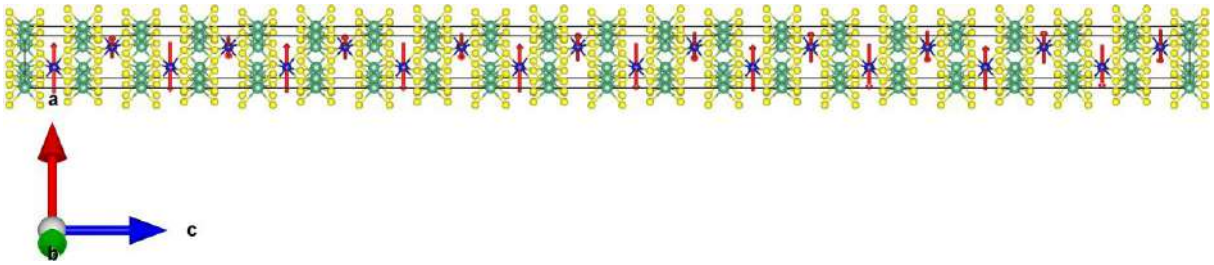


Рис. 1. Кристаллическая структура 200-атомной объёмной ячейки одноосного кирального гелимагнетика $CrNb_3S_6$. Синим цветом обозначены атомы хрома, зелёным – ниобия, жёлтым – серы. Красными стрелками указаны направления намагниченностей атомов хрома.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием «Центр обработки и хранения научных данных ДВО РАН», финансируемого Минобрнауки России по соглашению № 075-15-2021-663.

Литература

1. Y. Togawa, Y. Kousaka, K. Inoue, K. Kishine, *J. Phys. Soc. Jpn.* 2016, **85**, 112001.
2. D. Song, et al., *Phys. Rev. B.* 2020, **102**, 64432
3. Y. Togawa, et al., *Phys. Rev. L.* 2019, **122**, 017204.
4. G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmuller, VASP the GUIDE. Wien:Universitat Wien (2016).
5. Y. Ghimire, et al., *Phys. Rev. B.* 2013, **87**, 104403.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАГНИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Ейхлер А.В.[2], *Прудников П.В*[1,2].

[1]*ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия*
[2]*ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия*

Исследование динамического поведения неравновесных систем в области динамического фазового перехода, является важным и актуальным вопросом. Явление динамического фазового перехода способно описать поведение биологических систем [1], кинетику двухкомпонентной смеси [2], свойства волн зарядовой плотности [3] и динамику магнитных свойств нанографена [4].

Явление динамического фазового перехода наблюдается при быстро меняющемся внешнем осциллирующем поле, действующим на тонкую магнитную структуру. При малом значении полупериода внешнего поля намагниченность системы не может качественно следовать за изменением поля. Однако же, при высоком значении полупериода внешнего поля, поведение намагниченности повторяет осцилляции поля, результатом этого являются симметричные петли относительно нуля.

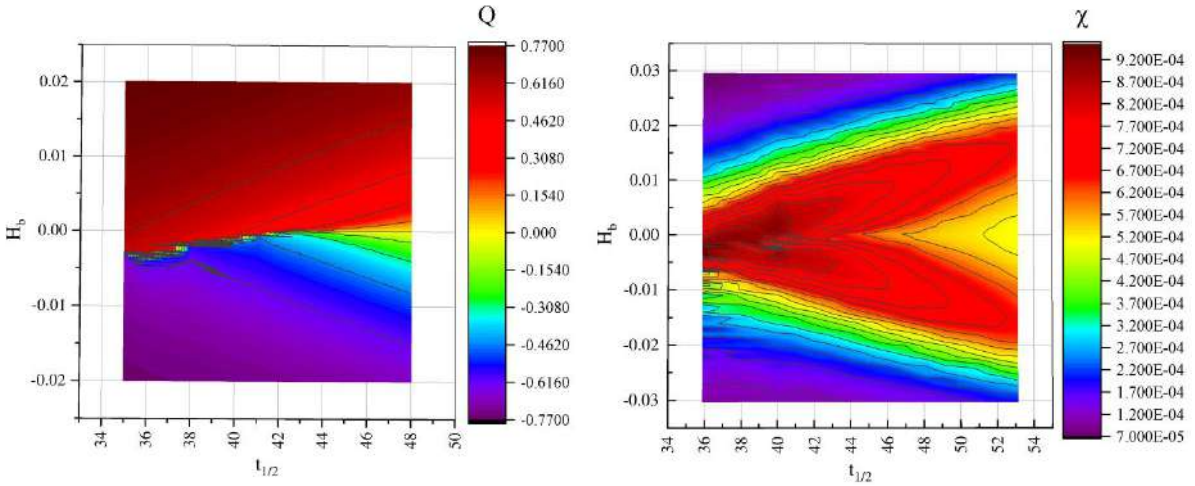


Рис. 1. Динамическая фазовая диаграмма для параметра порядка Q и восприимчивости χ в зависимости от значений полупериода внешнего поля $t_{1/2}$ и величины поля смещения H_b.

В результате исследования были получены неравновесные динамические фазовые диаграммы для параметра порядка системы Q и ее восприимчивости χ (Рис. 1), демонстрирующие существование динамического фазового перехода в тонких гейзенберговских пленках. Рассчитанные неравновесные свойства качественно соотносятся с экспериментальными данными [5].

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием «Центр обработки и хранения научных данных ДВО РАН», финансируемого Минобрнауки России по соглашению № 075-15-2021-663.

Литература

1. G. Schoner, J.A.S. Kelso, *Science* 1988, **239**, 1513.
2. C. E. Woodward, M. Campion, D. J. Isbister, *J. Chem. Phys* 2002, **116**, 2983.
3. N. Ogawa, Y. Murakami, K. Miyano, *Phys. Rev. B* 2002, **65**, 155107.
4. Y. Benhouria, I. Bouziani, I. Essaoudi, A. Ainane, R. Ahuja, *J. Magn. Magn. Mater* 2018, **460**, 223.
5. J. M. Marín Ramírez, E. Oblak, P. Riego, G. Campillo, J. Osorio, O. Arnache, A. Berger, *Phys. Rev. E* 2020, **102**, 022804.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ Pt-Pd-Rh-Ru СЕТОК, ИНИЦИИРОВАННОЙ ОКИСЛЕНИЕМ АММИАКА

Жирнова А.С.[1,2], *Саланов А.Н.* [1,2]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Высокотемпературное окисление аммиака кислородом воздуха до оксида азота NO на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины используют в промышленном производстве азотной кислоты. Мировое годовое производство HNO_3 достигает 70-80 млн тонн. Около 80% произведенной кислоты используется для получения минеральных удобрений, применяемых в сельском хозяйстве [1,2]. Каталитическая коррозия платиноидных сеток приводит к перестройке поверхности, понижению активности и потерям дорогостоящего катализатора, поэтому первостепенное значение приобретают вопросы, связанные с изучением каталитической коррозии. Для исследования функциональных материалов, в том числе катализаторов, применяют метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) [3]. Основное назначение РЭМ – получение микро- и наноизображений поверхности образца, необходимых для анализа морфологии, микроструктуры и химического состава твердых тел.

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рентгенофазового анализа (РФА) исследованы морфология, химический состав и микроструктура поликристаллической проволоки новой промышленной платиноидной сетки с составом Pt (81 мас. %), Pd (15 мас. %), Rh (3.5 мас. %) и Ru (0.5 мас. %), а также тыльной и фронтальной сторон такой сетки после окисления NH_3 воздухом при T = 1133 К и давлении 3.6 бар в течение 50 ч [4]. Новая сетка имеет в основном гладкую поверхность и характеризуется величиной удельной поверхности равной 26 $см^2г^{-1}$. На тыльной стороне сетки обнаруживается неравномерный коррозионный слой, включающий области с кристаллами размером около 3 мкм и имеющий поверхность равную 52 $см^2г^{-1}$. На фронтальной стороне сетки регистрируется сплошной коррозионный слой из пористых кристаллических агломератов “cauliflowers” с размером около 10 мкм, характеризующийся величиной удельной поверхности 260 $см^2г^{-1}$. Для всех сеток величины параметра ГЦК ячейки (a) и размера области когерентного рассеивания (D) имеют близкие значения равные 3.903, 3.900, 3.902 Å и 51, 74, 39 нм, соответственно. Полученные величины a и D свидетельствуют об отсутствии как растворения зарегистрированных атомов C, O и N в решетке сплава с образованием растворов внедрения так и заметного слияния субзерен в ходе каталитической коррозии, инициированной реакцией окисления NH_3. Высокоэкзотермическая реакция окисления NH_3 приводит к образованию центров коррозии типа “hotspots” на ямках травления, формирующих температурные градиенты как на поверхности, так и между поверхностью проволоки и агломератами. Образование таких градиентов приводит к переносу металлов с “горячих” на “холодные” участки катализатора, как в ходе поверхностной диффузии атомов металлов, так и испарения и реконденсации летучих оксидов типа PtO_2 и др., приводящих к глубокой коррозии поверхности с формированием шероховатого слоя из “cauliflowers” [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект *АААА-А21-121011390053-4*). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Литература

1. Караваев М. М, Засорин А. П., Клещев Н. Ф. Каталитическое окисление аммиака. – М.: Химия, 1983.
2. Атрощенко В. И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. – Л.: Госхимиздат, 1949.
3. Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis / J. I. Goldstein [et. al.]. – New York: Springer, 2018. – 554 p.
4. Salanov, A. N., Serkova, A. N., Chesnokova, N. M., Isupova, L. A., & Parmon, V. N. Characterization of platinum alloy used in ammonia oxidation. Morphology and microstructure of Pt–Pd–Rh–Ru gauzes after the oxidation of NH3 with air at 1133 K. Materials Chemistry and Physics, 273 (2021), 125-138.

КОРРЕЛЯЦИЯ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЯ СВЯЗИ C=C И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ АЛКЕНОВ C_2–C_4 НА Zn-СОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5

Квасова Е.С.[1,2], *Габриенко А.А.*[1], *Степанов А.Г.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Zn-содержащие цеолиты являются перспективными катализаторами конверсии лёгких алканов C_2–C_6 в ароматические углеводороды [1-5]. Первая стадия превращения алканов – дегидрирование с образованием соответствующего алкена [3, 6, 7]. Было показано, что адсорбция алкенов на центрах Zn^{2+} в цеолитах играет важную роль в их дальнейшем превращении [8-11]. Таким образом понимание физико-химических аспектов взаимодействия молекул алкенов с центрами Zn^{2+} – важный шаг к дальнейшему улучшению активности и селективности Zn-содержащих цеолитов.

Теплота адсорбции углеводородов на микропористых материалах является важным термодинамическим параметром, на основе которого можно говорить о характере связи «центр адсорбции-адсорбат» и типах адсорбционных центров [12-14]. Данный параметр можно измерять, используя метод адсорбционной калориметрии, который, однако, имеет ряд недостатков [15], что сказывается на точности получаемых результатов. Известно, что теплоту адсорбции можно определить косвенно, исходя из сдвига частоты колебания связи в молекулах адсорбируемого вещества, например, как было показано для CO методом ИК-спектроскопии [16, 17]. Таким образом, логично предположить, что сдвиг частоты колебания связи C=C ($\Delta\nu_{c=c}$) в молекулах алкенов при их адсорбции на Zn-содержащие цеолиты [8-11] также можно использовать для определения теплоты адсорбции. В данной работе мы поставили цель проверить эту гипотезу.

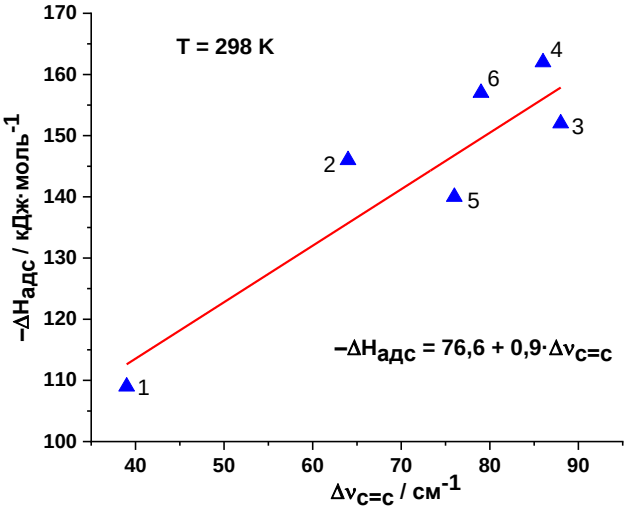


Рис. 1. График зависимости $-\Delta H_{адс}$ от $\Delta\nu_{c=c}$ для этилена (1), пропилена (2), цис-бутена-2 (3), транс-бутена-2 (4), изобутена (5), бутена-1 (6)

Методом теории функционала плотности (DFT) были рассчитаны величины теплоты адсорбции этилена, пропилена, бутена-1, бутена-2 и изобутена на трёх различных цинковых центрах цеолита Zn^{2+}/ZSM-5. В качестве модели адсорбционного центра были выбраны катионы Zn^{2+}, локализованные в α-, δ- и γ-позиции каркаса

цеолита. Были определены спектральные характеристики молекул алкенов, адсорбированных на катионы Zn^{2+}, а именно волновое число, соответствующее валентному колебанию связи C=C ($\nu_{c=c}$). Сравнение рассчитанных спектральных характеристик с экспериментально наблюдаемыми позволило сделать вывод о релевантности использованной модели для проведения расчетов методом DFT.

Полученные значения теплоты адсорбции ($-\Delta H_{адс}$) алкенов C_2–C_4 были сопоставлены с величиной $\Delta\nu_{c=c}$, которая определялась относительно частоты колебания связи C=C алкенов в газовой фазе (рис. 1). Была обнаружена линейная зависимость теплоты адсорбции от величины $\Delta\nu_{c=c}$ – чем больше сдвиг частоты колебания связи C=C, тем выше теплота адсорбции.

Таким образом, на основании полученных результатов был сделан вывод, что ИК-спектроскопия может быть использована для определения термодинамических параметров адсорбции алкенов на Zn-содержащих цеолитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-73-10013.

Литература

1. M.S. Scurrell, *App. Catal.* 1988, **41**, 89.
2. D. Seddon, *Catal. Today* 1990, **6**, 351.
3. J.A. Biscardi, E. Iglesia, *Catal. Today* 1996, **31**, 207.
4. A. Hagen, F. Roessner, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 2000, **42**, 403.
5. Y. Ono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1992, **34**, 179.
6. M. Guisnet, N.S. Gnep, *App. Catal. A:Gen.* 1992, **89**, 1.
7. A.L. Lapidus, A.A. Dergachev, V.A. Kostina, I.V. Mishin, *Russ. Chem. Bull.* 2003, **52**, 1094.
8. Z.N. Lashchinskaya, A.A. Gabrienko, A.A. Kolganov, E.A. Pidko, A.G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* 2022, **126**, 6570.
9. A.A. Gabrienko, Z.N. Lashchinskaya, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A.G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* 2021, **125**, 15343.
10. Z.N. Lashchinskaya, A.A. Gabrienko, S.S. Arzumanov, A.A. Kolganov, A.V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A.G. Stepanov, *ACS Catal.* 2020, **10,** 14224.
11. A.A. Gabrienko, S.S. Arzumanov, A.V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A.G. Stepanov, J. *Phys. Chem. C* 2019, **123**, 27573.
12. R. Kumashiro, K. Fujie, A. Kondo, T. Mori, M. Nagao, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, **11**, 5041.
13. V. Bolis, G. Magnacca, C. Morterra, *Res. Chem. Intermed.* 1999, **25**, 25.
14. H.V. Thang, G. Pacchioni, L. DeRita, P. Chistopher, *Journal of Catalysis* 2018, **367**, 104.
15. A. Auroux, *Mol Sieves* 2008, **6**, 45.
16. R. Bulanek, M. Kolarova, P. Chlubna, J. Cejka, *Adsorption* 2013, **19**, 455.
17. K. Frolich, R. Bulanek, E. Frydova, *Microporous and Mesoporous Materials* 2013, **171**, 185.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА [CU(SALEN)] ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И DFT РАСЧЕТОВ

Корусенко П.М.[1,2], Верещагин А.А.[1], Катин К.П.[3], Левин О.В.[1], Сивков Д.В.[1], Петрова О.В.[1], Князев Е.В.[1], Виноградов А.С.[1]

[1]СПбГУ, 199034, Университетская набережная, 7–9, г. Санкт-Петербург, Россия
[2]ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия
[3]НИЯУ «МИФИ», 115409, ул. Каширское шоссе, 31, г. Москва, Россия

Полимерные материалы на основе комплексов саленового типа [M(Salen)] с переходными металлами (M=Ni, Cu, Pd и др.) широко используются в электрохромных системах, устройствах накопления энергии, элементах литий-ионных батарей для повышения безопасности и других приложениях [1,2]. Это связано с двумя их важными особенностями: наличием собственной проводимости и окислительно-восстановительными свойствами. Данные материалы получают на поверхности электрода путем контролируемого электрохимического окисления раствора мономера [3]. Полученные полимерные пленки могут в дальнейшем обратимо окисляться и восстанавливаться, что важно для большинства предлагаемых приложений. Для разработки более эффективных полимеров и их успешного практического применения необходимо понимание механизмов полимеризации мономерных молекул, которые определяются их электронным строением. Ввиду этого представляется важным получение комплексной информации о химическом состоянии атома металла и атомов лиганда, а также детальных данных о верхних занятых молекулярных орбиталях, определяющих электронные свойства мономерного комплекса. Для этих целей достаточно перспективным представляется комбинирование современных экспериментальных методов рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (XPS, UV PES) и DFT расчетов электронной структуры. Представленные в литературе исследования электронной структуры [Cu(Salen)] носят крайне ограниченный характер, что делает данное исследование актуальным и востребованным.

В качестве образцов исследования в настоящей работе использовались тонкие (20-50 нм) поликристаллические слои молекулярного комплекса [Cu(Salen)] и свободной (без атома металла) молекулы салена H_2(Salen), которые были приготовлены *in situ* в камере спектрометра ESCALab 250 Xi путем термического испарения обезвоженных порошков указанных соединений и последующей конденсации пара на титановой подложке (см. рис. 1). Более полное описание условий приготовления представлено в работе [4].

Основной целью работы являлось проведение детального сравнительного изучения атомно-электронного строения молекулярного комплекса [Cu(Salen)] и свободной (без атома металла) молекулы салена H_2(Salen) для выяснения роли валентных электронов атома металла в формировании электронного строения комплекса.

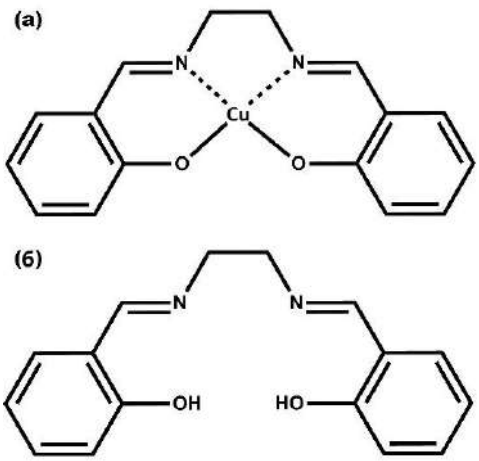


Рис. 1. Схематическое изображение комплекса [Cu(Salen)] (а) и лиганда салена H_2(Salen) (б)

В результате исследований было установлено: (i) наличие высокоэнергетического сдвига максимума $Cu2p_{3/2}$ фотоэлектронной линии на +1.8 эВ в комплексе (935.4 эВ) в сравнении с оксидом Cu(II)O (933.6 эВ); (ii) для энергии связи O1s в [Cu(Salen)] (531.9 эВ) в сравнении с H_2Salen (532.4) наблюдается низкоэнергетический сдвиг -0.5 эВ, тогда как в случае энергии связи N1s электронов происходит значительный высокоэнергетический сдвиг на +1.5 эВ. Эти результаты позволяют заключить, что обнаруженное увеличение положительного эффективного заряда на атоме Cu в [Cu(Salen)] обусловлено переносом электронной плотности от атома металла на атомы кислорода.

На основе DFT расчетов установлено, что валентные 3d-атомные обитали (АО) меди вносят существенный вклад в молекулярные орбитали [Cu(Salen)] в диапазоне энергий связи от 2 до 12 эВ. Такое широкое энергетическое распределение занятых молекулярных орбиталей (МО) с вкладами локализованных Cu 3d-АО обусловлено низкой симметрией молекулярного комплекса. При этом доминирующий вклад в высшую занятую МО (ВЗМО) согласно DFT расчетам вносят АО атомов координационного центра [CuN_2O_2].

Таким образом, выявлено, что Cu 3d-электроны играют важную роль в образовании молекулярного комплекса [Cu(Salen)].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №21-72-10029.

Литература

1. S.N. Eliseeva, E.V. Alekseeva, A.A. Vereshchagin, A.I. Volkov, P.S. Vlasov, A.S. Konev, O.V. Levin, *Macromol. Chem. Phys.* 2017, **218**, 1700361.
2. X. Li, J. Li, F. Deng, F. Kang, *Ionics* 2018, **24**, 3143.
3. E.V. Alekseeva, I.A. Chepurnaya, V.V. Malev, A.M. Timonov, O.V. Levin, *Electrochim. Acta* 2017, **225**, 378.
4. P.M. Korusenko,; A.V. Koroleva,; A.A. Vereshchagin,; D.V. Sivkov,; O.V. Petrova,; O.V. Levin,; A.S. Vinogradov, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, **23**, 6207.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ТЕРМОЛИЗНОГО МАСЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Крестьянинова В.С.[1], *Сайко А.В.*[1,2], *Надеина К.А.*[1], *Климов О.В.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НИОХ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия*

Пластмассы и пластики — материалы, основу которых образуют преимущественно синтетические высокомолекулярные соединения (полимеры). Отходы изделий из синтетических полимеров, пластиковой тары и упаковочных материалов стали одной из глобальных проблем современности, поскольку процесс их разложения в естественных условиях происходит в течение десятков и даже сотен лет [1].

Около трети всего производимого пластика используется для производства одноразовых изделий (более 130 млн тонн в год). Они практически моментально превращаются в отходы, из них 35% сжигается, 31% попадает на свалки, 19% выбрасывается в окружающую среду и лишь 15% перерабатывается [2].

Основной проблемой утилизации пластиковых отходов является их неоднородный химический состав, поэтому при их переработке преимущество имеют технологии, позволяющие получать из смеси разных пластмасс один целевой продукт. К таким технологиям относится термолиз – нагрев и разложение в анаэробных условиях [3].

Основным продуктом термолиза пластиков является термолизное масло (ТМ), представляющее собой смесь углеводородов с различными температурами кипения, содержащую соединения галогенов, серы, азота и кислорода. По ряду своих основных свойств термолизные масла сопоставимы с таким ценным природным ресурсом, как нефть [4].

Целью данной работы было изучение возможности использования ТМ в качестве альтернативы традиционному нефтепродукту – вакуумному газойлю (ВГО). Для этого была проведена гидроочистка ТМ в условиях переработки прямогонного ВГО и полученные гидрогенизаты проанализированы в сравнении с гидрогенизатами ВГО. В работе изучен состав термолизного масла, полученного по технологии разработанной ООО «АРСКА ТЕК» г. Санкт-Петербург для термической и термокаталитической переработки несортированных полимеров, отобранных из твердых коммунальных отходов и продуктов его гидроочистки различными физико-химическими методами, а также проведено сравнение его параметров с прямогонным ВГО.

Термолизное масло и ВГО гидроочищали при условиях, используемых на НПЗ для подготовки сырья каталитического крекинга (давление 5,0 МПа, скорость подачи сырья 0,65 $ч^{-1}$, соотношение водород/сырье 625 нл/л, температура 340-360°С). Продукты были охарактеризованы на ряд требований к сырью каталитического крекинга [5]. Результаты анализов сырья и продуктов гидроочистки приведены в таблице 1.

В условиях гидроочистки компоненты, содержащиеся в ТМ обладают большей реакционной способностью, чем компоненты ВГО. Более низкое содержание серы, азота и ароматических соединений в ТМ по сравнению с ВГО достигается при минимальной температуре процесса (340°С). Плотность ТМ и ВГО снижается, что является типичным изменением для данного процесса.

Из полученных данных о физико-химических свойствах, следует, что ТМ является весьма перспективным объектом, который можно использовать в качестве добавки к сырью каталитического крекинга или к смесевому ВГО, который используется в гидрокрекинге. Это открывает возможность для переработки пластиковых отходов в

процессах, используемых на действующих НПЗ совместно с традиционным нефтяным сырьём.

Таблица 1. Результаты анализов сырья продуктов гидроочистки ВГО и ТМ

Показатель	ВГО	Продукты гидроочистки ВГО			ТМ	Продукты гидроочистки ТМ		
Температура процесса, °С	-	340	350	360	-	340	350	360
Содержание N, ppm	1081	650	563	490	2093	160	136	108
N основный/N общий, %	30,5	33,5	31,1	26,3	22,1	56,3	55,9	53,3
Содержание серы, ppm	8486	698	434	256	1494	77	58	40
Содержание ароматических соединений, % масс	49,2	37,7	38,1	37,1	56,4	25,2	25,6	26,2
Плотность, г/мл*	0,894	0,891	0,890	0,888	0,795	0,788	0,788	0,787
Кинематическая вязкость, мм^2/с*	7,40	6,42	6,17	5,79	2,03	3,22	3,29	3,34

*определение проводили при 100 °С

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20013) и Новосибирской области (соглашение № р-5 от 06.04.2022).

Литература

1. D. N. Pellow, *The MIT Press* 2004.
2. Minderoo foundation, https://www.minderoo.org – дата обращения 27.01.2023.
3. Е. И Бахонина, *Башкирский химический журнал* 2015, **Т. 22, 1**, 20–29.
4. M. Kusenberg, A. Zayoud, M Roosen, *Fuel Processing Technology* 2022, 227, 20
5. R. Sadeghbeigi, *FCC Feed Characterization. Fluid Catalytic Cracking Handbook* 2012.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЛАНТОИНА МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

Криволапенко П.К., Тугульдурова В.П.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

Аллантоин является важным соединением, получаемым в промышленности, поскольку находит активное применение в медицине, сельском хозяйстве и косметологии. Широкое использование в медицине и косметологии связано с его восстанавливающим действием на кожные покровы и эффективности при лечении и профилактики рака [1]. В сельском хозяйстве аллантоин выступает в качестве удобрения, инсектицида и ветеринарного дезинфицирующего средства [2].

Сейчас аллантоин получают двумя основными способами — экстракцией из природных источников и синтетически. Хотя растительный аллантоин обладает более выраженным биологическим действием, является более безопасным и отвечает международным требованиям, так как представляет собой одну из оптически активных форм ((+)-S-аллантоин), а не рацемат [3], синтезированное вещество используется чаще. Это связано с тем, что извлечение аллантоина из природного сырья является малоэффективным и в промышленных масштабах не используется.

Наиболее распространенным и «зеленым» методом получения аллантоина синтетическим путем является конденсация глиоксалевой кислоты и карбамида в кислой среде [4]:

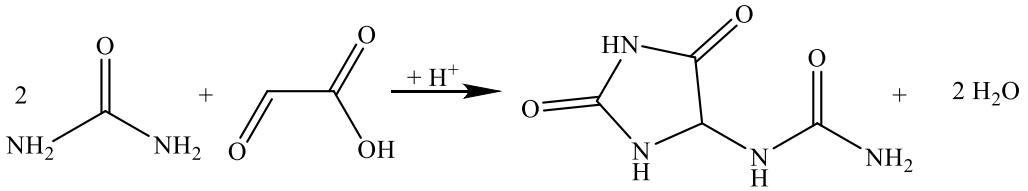


Рис. 1. Реакция получения аллантоина путем конденсации глиоксалевой кислоты и карбамида.

Однако указанный процесс остается малоизученным, что связано со сложностями экспериментального исследования реакции. Таким образом, целью нашей работы было исследовать кинетические закономерности реакции образования аллантоина с разработкой методики кинетических исследований методом КР-спектроскопии *in situ*.

С привлечением КР-спектрометра iHR SP320 (Horiba Scientific, Япония) с погружным зондом [5] и длиной волны излучения 785 нм в режиме *in situ* проведены исследования протекания реакции конденсации глиоксалевой кислоты и карбамида в водном растворе.

Разработанная методика контроля текущих концентраций карбамида в водном растворе позволила получить кинетические кривые расхода реагента (карбамида) в процессе образования аллантоина. Впервые установлены кинетические параметры данной реакции (константы скорости, энергия активации, порядок реакции, начальные скорости расходования реагентов) в зависимости от температуры протекания реакции и каталитическое влияние протона.

Полученные данные в перспективе позволят управлять процессом синтеза аллантоина, что отразится на эффективности технологии его получения. Помимо этого, разработанный аналитический способ контроля скорости реакции образования

аллантоина методом КР-спектроскопии *in situ* послужит основой для кинетических исследований процессов такого рода.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Литература

1. Активные компоненты: Аллантоин // BioPax. — [Б.м.], 2018-2020. URL: https://biopax.ru/articles/allantoin/ (дата обращения: 25.01.2023).
2. L. Fox, C. Gradle, A. Dee, *J. Dairy Sci*., 2006, **89**, 2539.
3. A. Posner, *J. of the Society of Cosmetic Chemists*, 1958, **9**, 58.
4. CN Patent 102617476, 2012.
5. US Patent 6977729 B2 G01N 21/00, 2005.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТ-ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА

Герк С.А., Кривощекова А. И., Голованова О.А.

ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия

Среди большого спектра современных биоматериалов, используемых для замещения костных дефектов, широко востребованы композиты на основе карбонатгидроксилапатита (КГА) и органических компонентов, таких как аминокислоты, белки, полисахариды, полимеры и т.д.. Кристаллохимическое сходство КГА с неорганической основой костной ткани обеспечивает высокую биосовместимость при имплантации. Применение органических веществ, позволяет приблизить условия синтеза материалов к костной минерализации *in vivo,* протекающей на коллагеновой матрице и с участием биологических жидкостей. Несмотря на ряд работ по получению подобных композитов, влияние органических веществ, в том числе гиалуроновой кислоты, на структуру и свойства минеральной компоненты костной ткани – КГА освещены не достаточно.

Целью работы является изучение фазового состава композитов на основе гидроксиапатита и высокомолекулярной гиалуроновой кислоты, полученных из модельных растворов синовиальной жидкости человека.

Композиты синтезированы из прототипа синовиальной жидкости здорового взрослого среднестатистического человека [1]. В качестве источника высокомолекулярной гиалуроновой кислоты (ВГК) применяли гиалуронат натрия высокомолекулярный, квалификация «ч.». Время кристаллизации осадков - 7 суток. Дифрактограммы порошков получены на приборе *D8 Advance, Bruker*. Для расшифровки фаз использовалась базы данных порошковой дифракции *ICDD PDF-2* (*EVA, Bruker*). Кристаллохимические параметры определены по методу наименьших квадратов. Величины областей когерентного рассеяния (ОКР или D, минимальных размеров кристаллитов) рассчитаны по формуле Дебая-Шеррера по рефлексу (*002).*

Установлено, что все образцы представлены гидроксилапатитом разной степени кристалличности (рис. 1, ГА, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$).

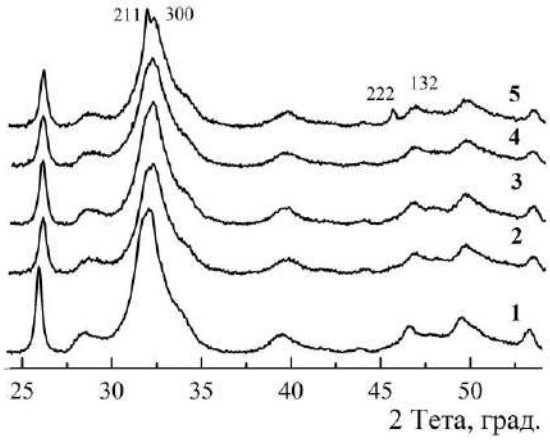


Рис. 1. Дифратограммы образцов, синтезированных в присутствии ВГК, г/л: 0 (1); 0,5 (2); 1,0 (3); 1,5 (4) и 2,0 (5).

На рентгенограммах порошков, полученных из растворов с полисахаридом (№2-№5) в отличии от образца №1 снижается интенсивность рефлексов ГА, возможно, из-за

формирования фазы с малой степенью кристалличностью или/и с меньшими размерами кристаллитов в составе композитов (табл. 1). Размеры ОКР в образцах сравнимы с величиной кристаллитов биоапатита костной ткани (~ 10-20 нм). Наибольшее ингибирование роста кристаллов отмечается при концентрации в растворе ВГК 1,5 г/л (образец №4). Наиболее окристаллизован образец №5, на его рентгенограммах заметно улучшается интенсивность и разрешенность пиков, появляются новые рефлексы с индексами отражений *hkl* ГА *(300), (222)* и *(020).*

Таблица 1. Кристаллографические параметры решетки, размеры кристаллитов ГА

№	Концентрация ВГК, г/л	Ось *a*, Å	Ось *c*, Å	*c*/*a*	V, Å	D, нм
1	0	9.459±0.002	6.874±0.002	0,726	532,6	22,09
2	0,5	9.455±0.002	6.870±0.002	0,727	531,9	18,12
3	1,0	9.475±0.002	6.871±0.002	0,725	534,2	18,12
4	1,5	9.446±0.002	6.869±0.002	0,727	530,8	13,72
5	2,0	9.433±0.002	6.861±0.002	0,727	528,7	15,62
6	$Ca_9HPO_4(PO_4)_5OH$	9,441	6,881	0,729	531,2	-
7	Костная ткань [1]	9,410	6,891	0,732	528,4	5-20

Показано, что все образцы близки к нестехиометричным карбонатсодержащим кальцийдефицитным гидроксиапатитам (JCPDS №46-0905, образец №6), в том числе, составляющим минеральную основу костной ткани человека. Выявлено, что с увеличением вязкости среды (≥ 1,5 г/л ВГК) образуются композиты, отличающиеся по кристаллохимическим параметрам от фазы, полученной в отсутствии ВГК. В кристаллической решетке композитов отмечается сужение элементарной ячейки вдоль оси *a*, как следствие уменьшение ее объема. Можно предположить, что при определенной концентрации ВГК в модельном растворе (до 1,5 г/л) процесс кристаллизации протекает с меньшей скоростью из-за неупорядоченного расположения полимерных цепей полисахарида и образуются плохоокристаллизованные образцы. При более высокой вязкости среды молекулы ВГК представлены в виде мало вращающихся сетей, образующих трехмерную сетку за счет межмолекулярных взаимодействий [2], и рост кристаллов происходит путем адсорбции неорганических ионов из среды на грани кристаллов. Вследствие чего происходит формирование более окристаллизованной твердой фазы, представленной более мелкими кристаллитами.

Таким образом, путем вариации ВГК в модельном растворе, могут быть получены порошки на основе КГА близкие по составу и кристаллохимическим характеристикам к костному апатиту. Полученные биоорганические композиты перспективны в качестве материалов, стимулирующих остеинтеграцию при замещении костных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда («Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами», № 23-23-00668).

Литература

1. O. A. Golovanova, S. A. Gerk, *Inorg. Mater*. 2020, 56, **5**, 543.

2. M. A. Selyanin, P. Ya. Boykov, V. N. Khabarov, F. Polyak, *Hyaluronic acid preparation, properties, application in biology and medicine* 2015, 198.

МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА ЦЕОЛИТЕ Cu/ZSM-5 ПО ДАННЫМ ЯМР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Лащинская З.Н., Габриенко А.А., Степанов А.Г.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Медьсодержащие цеолиты привлекают все большее внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Такие материалы проявляют высокую каталитическую активность в процессах разложения оксидов азота, а также в окислении метана в метанол и бензола в фенол. Эффективность и перспективность Cu-цеолитов связана с разнообразием медьсодержащих активных центров, а также их необычной и сложной природой. Возникает вопрос: можно ли использовать медьсодержащие цеолиты для превращения легких алкенов, доступного сырья для промышленности, в ценные химические продукты?

Ранее было получено, что превращение пропана на цеолите Cu/ZSM-5 проходит с высокой селективностью по ароматическим углеводородам и с низким выходом легких алканов [1]. Однако, не был предложен механизм данного превращения, а также не было объяснено влияние медных центров. Аналогично, были получены предварительные данные о возможности окисления пропилена в акролеин на Cu/ZSM-5 [2], что является перспективным направлением исследований вследствие наличия проблемы поиска «зеленого» способа производства акролеина. К сожалению, данная тема не получила развития, и механизм окисления пропилена с участием медных центров не был установлен.

Принимая во внимание вышесказанное, мы поставили перед собой цель исследовать механизм превращения пропилена на цеолите Cu/ZSM-5, а также установить роль Cu-центров и бренстедовских кислотных центров (БКЦ) в процессах ароматизации и окисления. Были использованы два образца цеолита ZSM-5, селективно модифицированные преимущественно катионами Cu^{2+} и оксо-кластерами $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$. Интермедиаты и продукты превращения пропилена идентифицировали с помощью современных информативных методов: спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле (ЯМР ВМУ, ВМУ – вращение под магическим углом) и ИК-Фурье спектроскопии.

Было получено, что пропилен образует стабильный π-комплекс с медными центрами по механизму обратного π-донирования. Диссоциативная адсорбция пропилена на медных центрах приводит к образованию медь-аллильных частиц – ключевых интермедиатов в реакциях олигомеризации и окисления (рис. 1). В процессе олигомеризации молекула пропилена взаимодействуют с реакционноспособной связью Cu–C в аллильном интермедиате, что обеспечивает рост углеродной цепи. С другой стороны, окисление аллилмеди дает акролеин. Окисление наблюдается при более низких температурах (≤ 673 K), в то время как образование ароматических углеводородов (бензол, толуол) происходит в основном при более высоких температурах. Водород, высвобождающийся на стадиях олигомеризации, ароматизации и окисления, идет на образование легких алканов.

Была установлена роль различных активных центров в составе медьсодержащих цеолитов. Так, образование аллильных интермедиатов, вовлеченных в процессы роста углеродной цепи и окисления, происходит на центрах вида Cu^{2+}–O^{2-}, представленных катионами Cu^{2+} или оксо-кластерами $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$. Оксо-кластеры также выполняют роль окислителя аллильных частиц, будучи источником мобильного

реакционноспособного кислорода, подобно процессу окисления метана в метанол [3]. В свою очередь, БКЦ осуществляют следующие процессы: (1) перемешивание ^{13}C-метки в пропилене между C-1 и C-2 позициями; (2) крекинг олигомеров и образование метана; (3) дегидроциклизацию ненасыщенных интермедиатов, приводящую к образованию моноароматических углеводородов.

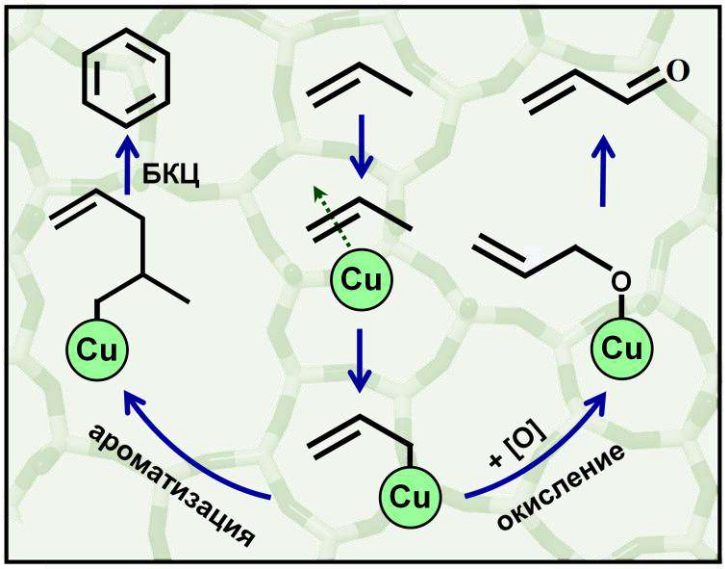


Рис. 1. Схема превращения пропилена на цеолите Cu/ZSM-5. Символ [O] обозначает окислитель, роль которого играют частицы $[Cu_3(\mu\text{-}O)_3]^{2+}$.

Таким образом, медьсодержащие цеолиты являются перспективными катализаторами для превращения пропилена в ценные химические соединения, такие как акролеин и ароматические углеводороды. Полученные результаты и выводы на их основе представляются важными и актуальными в свете разработки промышленного катализатора переработки легких алкенов на основе медьсодержащих цеолитов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-10013).

Литература

1. V.I. Kanazirev, G.L. Price, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 1995, **96**, 145.
2. N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, *Appl. Catal. B Environ.* 1996, **8**, 343.
3. G. Li, P. Vassilev, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, *J. Catal.* 2016, **338**, 305.
4. Z.N. Lashchinskaya, A.A. Gabrienko, A.G. Stepanov, *Microporous Mesoporous Mater.* 2023, **350**, 112448.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Маколкин Н.В., Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Одной из важных реакций в химической, и в частности, фармацевтической промышленности является гидрирование карбоновых кислот до спиртов. Особенно актуальным становится гидрирование карбоновых кислот в связи с все большим использованием биомассы в качестве источника сырья, т.к. при переработке биомассы образуется большое количество карбоновых кислот [1]. Из них, с помощью селективного гидрирования, можно получать спирты - ценные химические вещества, в том числе с высокой стереоселективностью. Спирты являются важными химическими веществами и промежуточными продуктами для растворителей, смазочных материалов, ароматизаторов, моющих средств [2]. В последнее время активно исследуются гетерогенные нанесенные биметаллические Me_1-Me_2Ox катализаторы, где Me_1 – Pt, Pd, Ir, Ru, Me_2Ox – ReOx, MoOx, WOx, которые были открыты в последнем десятилетии и показывают высокую селективность в образовании спиртов.

В нашей работе было исследовано жидкофазное гидрирование L-яблочной кислоты на Pt-ReOx/C(TiO_2) катализаторах. Показано, что в мягких условиях ($T<150^oC$) яблочная кислота гидрируется в 1,2,4-бутантриол и 1,4-бутандиол через промежуточное образование циклического лактона 3-гидрокси-γ-бутиролактона. Были получены оптически чистые продукты с величиной энантиомерного избытка 99%. Поскольку яблочная кислота обладает хиральными свойствами, оптическая чистота продуктов критически важна, например, для фармацевтической промышленности, где и могут применяться соответствующие спирты и лактоны. Установлено, что рацемизуется только яблочная кислота, а не 3-гидрокси-γ-бутиролактон и 1,2,4-бутантриол, а также скорость рацемизации резко повышается с ростом температуры. Учитывая эти два факта, были подобраны условия для получения не только химически, но и оптически чистых (ee > 99%) продуктов.

Для понимания такой высокой каталитической селективности платинорениевых катализаторов было изучено взаимодействие Pt-ReOx/TiO_2 катализатора с водородом и уксусной кислотой, идентифицированы поверхностные формы адсорбированной кислоты и гидриды платины методом in situ ИК спектроскопии. Были обнаружены полосы поглощения гидридов платины в области 2029 $см^{-1}$ (Рис. 1). При взаимодействии паров уксусной кислоты с катализатором Pt-ReOx/TiO_2 методом in situ ИК спектроскопии при 200°C показано образование двух основных типов соединений: бидентатно адсорбированных мостиковых ацетатов и молекулярно адсорбированной уксусной кислоты. После добавления в ИК-кювету паров уксусной кислоты, интенсивность полосы гидрида платины уменьшается, вследствие протекания реакции гидрирования уксусной кислоты.

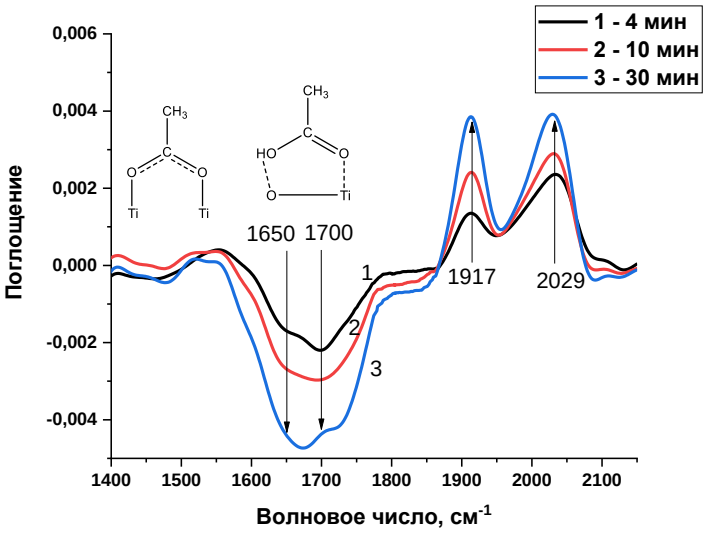


Рис. 1. ИК-спектры поверхности катализатора Pt-ReOx/TiO_2 при взаимодействии H_2 и уксусной кислоты при T=200°C в зависимости от времени взаимодействия, снятые методикой на пропускание

При проведении реакции между адсорбированной уксусной кислотой и водородом удалось установить, что реагируют только молекулярно адсорбированные формы (Рис. 1), причем константы скорости их расходования и константы скорости каталитического гидрирования на катализаторе Pt-ReOx/TiO_2 оказались близки. На основе полученных данных мы сделали вывод о том, что именно формы молекулярно адсорбированной уксусной кислоты, ключевые промежуточные соединения в гидрировании уксусной кислоты на катализаторе Pt-ReOx/TiO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. J. Pritchard, G.A. Filonenko, R. Van Putten, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, Chem. Soc. Rev. 2015, **44**, 3808-3833.
2. G.L. Castiglioni, M. Ferrari, A. Guercio, A. Vaccari, R. Lancia, C. Fumagalli, Catalysis Today 1996, **27**, 181-186.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА СОСТАВА $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$.

Марчук А.С.[1,2], *Цыбуля С.В.*[1,2], *Шутилов А.А.*[1], *Зенковец Г.А.*[1], *Стонкус О.А.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

В настоящее время производство этилена является одной из важнейших задач для промышленности. Среди предложенных методов производства этилена наиболее перспективным является процесс прямого окислительного каталитического дегидрирования этана (ОДЭ). Главными преимуществами ОДЭ являются низкая температура реакции и высокий выход этилена. Высокоэффективными катализаторами данной реакции являются смешанные оксидные системы состава $MoVNbTe(Sb)O_x$. Согласно литературным данным, синтез подобных катализаторов является нетривиальной задачей. Известно, что процесс приготовления состоит из нескольких стадий, и изменение условий на любом из этапов приводит к изменению конечного фазового состава катализаторов, что сказывается на каталитической активности систем в реакции ОДЭ.

В предыдущих исследованиях [1,2] нами были приготовлены катализаторы состава $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$, которые показали высокую каталитическую активность в реакции ОДЭ на протяжении множества повторных циклов. Показано, что выход этилена в реакции окислительного дегидрирования этана достигает 74% при селективности в отношении целевого продукта в 92%. Однако сложность процесса приготовления подобной системы вызвала необходимость тщательного исследования этапов синтеза.

Основной целью данной работы являлось изучение влияния условий прокаливания на конечный фазовый состав катализаторов состава $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$. Основным физико-химическим методом изучения являлся *in situ* рентгенофазовый анализ, поскольку он позволяет изучать фазовый состав непосредственно в процессе прокаливания. Обнаружено, что для конечного формирования активных фаз, названных в литературе как M1 и M2 соответственно, необходимо двухстадийное прокаливание при температурах 350°C и 600°C соответственно. Изменение температуры промежуточной стадии прокаливания более чем на 15°C приводит к образованию крупнокристаллической фазы M2 и наноразмерной фазы M1. Прокаливание катализатора при температурах выше 600°C приводит к разложению фаз M1 и M2, и образованию фаз более простых оксидов. При температуре 650°C на рентгенограммах не наблюдаются пики, относящиеся к фазе M1, а после 700°C наблюдаются пики, относящиеся только к фазам простых замещенных оксидов молибдена и ванадия.

Методом *in situ* РФА определено, что изменение скорости нагрева образца до промежуточной стадии прокаливания приводит к образованию простых оксидов, что в дальнейшем затрудняет кристаллизацию фазы M1. Данное наблюдение показывает, что достоверно изучать процесс формирования фаз возможно только *in situ* методами. Обнаружено влияние фракционного состава на образование фаз M1 и M2. Обнаружено, что при прокаливании катализатора в виде гранул образование крупнокристаллических фаз M1 и M2 происходит при более высокой температуре промежуточной стадии (400°C вместо 350°C для порошка).

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердило образование наноразмерных частиц фазы M1. Обнаружено, что M1 фаза формируется в шарообразных агломератах рентгеноаморфного SiO_2, а фаза M2 находится отдельно. Данное наблюдение позволяет выдвинуть предположение о раздельном формировании фаз M1 и M2, а не в результате расслоения промежуточного соединения, как это предполагалось в некоторых работах.

Литература

1. Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Bondareva V.M., Sobolev V.I., Marchuk A.S., Tsybulya S.V., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Gavrilov V.Y., *ChemCatChem* 2020, **12**, 16, 4149-4159
2. Зенковец Г.А., Шутилов А.А., Бондарева В.М., Довлитова Л.С., Соболев В.И., Марчук А.С., Цыбуля С.В., Просвирин И.П., *Кинетика и катализ* 2021, **62**, 2, 263-276.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СОСТАВА Ni-M-O ДЛЯ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ NH_3

Михненко М.Д.[1,2], *Афонасенко Т.Н.*[3], *Рогов В.А.*[1], *Борисов В.А.*[3], *Булавченко О.А.*[1,2]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*
[3]*ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия*

В последние десятилетия сохраняется высокий интерес к никель-содержащим катализаторам, что связано с его низкой стоимостью и широкой распространёностью в земной коре. Каталитическое применение никеля широко распространено в промышленности. В данной работе рассматривалось влияние добавок на активность в реакции разложения аммиака. Кроме этого, добавки оказывают влияние на различные физико-химические характеристики.

В ходе данной работы были проведены каталитические испытания в модельной реакции по разложению NH_3 серии катализаторов с общим составом Ni-M-O, где M – Co, Ce, Zr, Mn, синтезированных методом соосаждения. Было обнаружено, что образцы с добавлением Zr и Ce имеют наибольшую активность, в то время как образец с добавлением Mn обладает пониженной каталитической активностью даже по сравнению с чистым никелем. Катализаторы по степени разложения NH_3 при 500 °C можно расположить в ряд: Mn-содержащий - 1,79 %, Ni – 7,4 %, Co – 10.2 %, Zr – 14.9 %, Ce – 38.3 %.

Для того, чтобы объяснить наблюдаемые различия в каталитической активности образцов были проведены исследования серии катализаторов методом in situ рентгенофазового анализа в ходе восстановления в водороде. По результатам РФА было установлено, что во всех образцах присутствует фаза NiO, образцы Ni-Co-O и Ni-Mn-O в исходном состоянии образуют твёрдые растворы на основе структуры NiO, а в образцах Ni-Zr-O и Ni-Ce-O присутствуют фазы аморфного ZrO_x и CeO_2 соответственно. Наличие добавок приводит к снижению средних размеров ОКР для всей серии, однако наибольшее снижение ОКР наблюдается для образцов с добавлением Mn и Ce – примерно в два раза. По результатам ТПВ-H_2 данных образцов использование добавок сдвигает профиль восстановления в область более высоких температур. Наиболее сильное влияние оказывает добавление Mn. По результатам in situ рентгеновской дифракции в ходе восстановления в водороде наблюдается изменение состояния никеля из оксидного в металлический для всех образцов. В образце NiCoO после восстановления также формируется твёрдый раствор на основе структуры металлического Ni. При восстановлении образца NiMnO происходит выход и восстановление до металла Ni из структуры NiO, которая в ходе восстановления превращается в фазу MnO. В результате восстановления ОКР чистого Ni оказывается равен 150 нм, а для образцов с добавлением Mn и Ce существенно ниже – 80 и 30 нм соответственно. Таким образом, можно предположить, что на каталитическую активность положительно влияет как размер частиц никеля, так и образование твердых растворов. Исключением является марганец, который, вероятно, либо блокирует активные центры никеля, либо не дает им сформироваться в процессе восстановления.

Работа выполнена при финансовой поддержке АААА-А21-121011390009-1, АААА-А21-121011390011-4 и программы НГУ «Приоритет-2030»

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ПСЕВДОБЕМИТА, НА СВОЙСТВА Al_2O_3-НОСИТЕЛЕЙ И $CoMoP/Al_2O_3$-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

Мухачёва П.П., Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Кругляков В.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

На сегодняшний день существует необходимость в разработке конкурентоспособных аналогов отечественных катализаторов гидроочистки для получения дизельного топлива, соответствующего действующему стандарту ГОСТ [1]. Традиционными нанесенными катализаторами гидроочистки являются CoMo-системы на основе Al_2O_3, где в качестве активного компонента выступают частицы MoS_2, декорированные атомами Co (CoMoS-фаза) [2,3]. Совершенствования свойств $CoMo/Al_2O_3$ катализаторов можно добиться изменением характеристик Al_2O_3-носителя. Распространенным методом приготовления гранулированного Al_2O_3-носителя является формование пластичной пасты псевдобемита (ПБ) с добавлением пластифицирующего агента (ПА) методом экструзии с последующей термообработкой полученных экструдатов. Известно, что за качественные характеристики формовочной массы отвечают структурно-механические (СМ) параметры, например, пластичность, вязкость, период релаксации. Эти параметры зависят от ПА, который также влияет на текстурные и кислотные свойства Al_2O_3-носителя, что приводит к изменению свойств активного компонента и его каталитических характеристик. Однако работ на тему корреляции влияния ПА на СМ-свойства формовочных масс со свойствами Al_2O_3-носителей и $CoMo/Al_2O_3$ катализаторов гидроочистки в литературе не представлено.

В данной работе синтезировали образцы формовочных масс на основе ПБ (AlOOH-X) и образцы носителей (Al_2O_3-X) с использованием в качестве ПА (X) уксусной (УК), винной (ВК), яблочной (ЯК) и щавелевой (ЩК) кислот и гидрокарбоната аммония (ГКА). $CoMoP/Al_2O_3$-X катализаторы готовили методом вакуумной пропитки носителей раствором, содержащим MoO_3, $Co(OH)_2$, H_3PO_4 (в качестве модифицирующего агента). Среднее содержание Mo, Co и P по катализаторам составляло 14,4±0,5 масс.%, 3,2±0,2 масс.% и 1,4±0,1 масс.% соответственно.

Определяли пластическую прочность (P_m) формовочных масс. Наибольшее значение P_m (249 кПа, таблица 1) наблюдалось для AlOOH-ВК, что указывает на образование более прочных связей между частицами ПБ. Исследование СМ свойств формовочных масс (таблица 1) показало, что для образца AlOOH-ВК характерны высокое значение предельного напряжения сдвига (P_{kl}) и наибольшая величина пластической вязкости (η), что говорит о формировании более прочных межслоевых контактов по сравнению с остальными образцами. Наименьшая величина пластичности (Пс) и наибольшее значение периода релаксации (Θ) массы получены для образца AlOOH-УК, что говорит о его малой подвижности. Наибольшая доля пластических деформаций ($\varepsilon_{пл}$) была получена для образца AlOOH-ЩК, что указывает на то, что данный образец будет легче формоваться.

Для образцов Al_2O_3-носителей измеряли прочность единичной гранулы на раздавливание. Наибольшее значение наблюдалось для образца Al_2O_3-ГКА (16,1 Н/мм), самыми непрочными оказались образцы Al_2O_3-ЩК (9,2 Н/мм) и Al_2O_3-ВК (8,1 Н/мм). Также обнаружено влияние ПА на текстурные свойства носителей. Наибольшее

значение удельной площади поверхности было получено для Al_2O_3-ГКА (259 $м^2/г$), а наименьшее – для Al_2O_3-ВК (220 $м^2/г$). При сравнении влагоемкости (W) носителей и объема пор значительное увеличение W отмечалось для Al_2O_3-ВК и Al_2O_3-ЩК, это означает, что некоторое количество макропор в образцах носителей не фиксируются данным методом. Также для этих образцов отмечается уменьшение прочности, что косвенно подтверждает увеличение доли транспортных пор в данных образцах.

Формирование активного компонента изучали методом РФЭС. Самое высокое содержание молибдена в составе сульфида отмечено для образца с УК (83%), а самое низкое – для образца с ЩК (75%). Для образца с ВК наблюдается наибольшее содержание CoMoS-фазы (74%), а для образца с ЩК – наименьшее (67%).

Катализаторы тестировали в процессе гидроочистки прямогонного дизельного топлива (S – 3100 ppm, N – 90 ppm). Испытания проводили при следующих условиях: p=4 МПа, H_2 /сырьё = 400 $Нм^3/м^3$, T=350°C. Было установлено, что наибольшей активностью в гидрообессеривании обладал образец CoMoP/Al_2O_3-ВК. Итак, установлено, что увеличение количества макропор в образце носителя приводит к увеличению активности соответствующего катализатора в гидрообессеривании (рис. 1).

Рис. 1. Корреляция активности катализаторов с количеством макропор в образцах носителей

Таблица 1. СМ свойства формовочных масс на основе псевдобемита

Образец	P_m, кПа	P_{kl}, кПа	η, $\vert\cdot 10^{-9}$, Па·с	Пс, $\vert\cdot 10^{6}$ $с^{-1}$	Θ, с	$ε_{пл}$, %
AlOOH-УК	198	8	92,5	0,10	2236	41,4
AlOOH-ВК	249	126	190,8	0,66	817	53,5
AlOOH-ЯК	205	43	120,8	0,36	1404	40,6
AlOOH-ЩК	214	200	22,7	8,81	183	83,0
AlOOH-ГКА	195	151	60,0	2,50	628	59,5

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант РНФ № 22-13-20013

Литература

1. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. 2014. 16 с.
2. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana. *Catalysis Today*. 2010. **153(1–2).** p. 1–68
3. Q. Jin, B. Chen, Z. Ren, X. Liang, N. Liu, D. Mei. *Catalysis Today*. 2018. p. 158–167.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ Pd-Ag/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ РФЭС *IN SITU* В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO

Панафидин М.А.[1], *Бухтияров А.В.*[1], *Просвирин И.П.*[2], *Зубавичус Я.В.*[1], *Бухтияров В.И.*[2]

[1]*ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, 630559, Никольский пр-т, 1, Кольцово, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

В последнее время биметаллические катализаторы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Это связано с тем, что такие каталитические системы зачастую проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов. В частности, биметаллические Pd-Ag катализаторы являются перспективными для использования в реакциях селективного гидрирования алкинов [1], окисления CO [2], окисления метанола [3], селективного разложения муравьиной кислоты с образованием водорода [4] и других. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию синергических эффектов, возникающих при добавлении второго металла, причины их появления до сих пор остаются дискуссионным вопросом. Стоит отметить, что к настоящему времени для понимания причин возникновения синергических эффектов и природы активных центров в Pd-Ag катализаторах поверхностно-чувствительные методы исследования применялись в режимах *in situ/operando* в основном с использованием различных массивных объектов, таких как монокристаллы или различные фольги. С другой стороны, реальные катализаторы, представляющие собой нанесенные на пористый носитель наночастицы, исследовались главным образом в режиме *ex situ*. Модельные системы, в которых наночастицы металлов наносятся на планарный носитель, например, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), могут быть эффективно использованы для того, чтобы изучать их поверхностно-чувствительными методами исследования в режимах *in situ/operando* [3, 5]. Использование таких систем, совместно с *in situ/operando* исследованиями, может существенно повысить достоверность и информативность полученных данных о структуре поверхности, электронных свойствах и химическом состоянии активного компонента в зависимости от условий протекания реакции, а также условий предварительных обработок.

В настоящей работе проведено исследование окисления CO на Pd-Ag/ВОПГ катализаторах методом РФЭС *in situ*. Для этого был приготовлен сплавной Pd-Ag/ВОПГ образец с атомным отношением Pd/Ag на поверхности равным 2.5 и узким распределением частиц по размерам со средним размером 6.4 нм. Эксперименты выполнялись на станции UE56/2 PGM-1 центра синхротронных исследования BESSY II (Берлин, Германия). Для этого в аналитическую камеру напускалась реакционная смесь ($CO:O_2$ = 2:1) до 0.25 мбар. После этого образец ступенчато нагревался до 300°C, а затем охлаждался до комнатной температуры. Было установлено, что в реакционной смеси на поверхность биметаллических частиц происходит адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов Pd, причем при повышении температуры от комнатной до 150°C данный эффект усиливается. Относительная интенсивность состояния Pd-CO, наблюдаемая в РФЭ-спектрах, постепенно уменьшается от максимального значения (при комнатной температуре) до нуля при нагреве до 200°C. Атомное отношение Pd/Ag на поверхности после достижения максимального значения при 150°C начинает постепенно уменьшаться при дальнейшем увеличении

температуры за счет десорбции CO и обратного перераспределения двух металлов по глубине наночастиц с одновременным образованием Pd-Ag сплава. Данные масс-спектрометрии показали, что сигнал от CO_2 появляется при температуре выше 150°C и достигает максимума при 300°C, при этом в РФЭ-спектрах не наблюдается состояние Pd-CO. Также анализ РФЭ-спектров Ag3d показал, что во всех экспериментальных точках серебро находится в составе Pd-Ag сплава. Таким образом, ингибирование низкотемпературной активности объясняется адсорбцией CO, которая блокирует активные центры. Состояние $PdAg_{сплав}$, образующееся в условиях реакции, отвечает за активность в окислении CO. Методом СТМ было показано, что наночастицы Pd-Ag, нанесенные на ВОПГ, устойчивы к спеканию в реакционной среде до 300°C, что делает их перспективными для дальнейших исследований в ряде реакций, протекающих при температурах ниже 300°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта базового бюджетного финансирования ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН.

Литература

1. D.V. Glyzdova, N.S. Smirnova, D.A. Shlyapin, P.G. Tsyrul'nikov, *Russ. J. Gen. Chem.* 2020, **90**, 1120.
2. A.M. Venezia, L.F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, D. Horváth , L. Guczi. *Appl. Catal. A Gen.* 2001, **211**, 167.
3. M.A. Panafidin, A.V. Bukhtiyarov, A.Yu. Klyushin, I.P. Prosvirin, I.A. Chetyrin, V.I. Bukhtiyarov, *Kinet. Catal.*2018, **60**, 832.
4. O. Sneka-Płatek, K. Kaźmierczak, M. Jędrzejczyk, P. Sautet, N. Keller, C. Michel, A.M. Ruppert, *Int. J. Hydrogen Energy* 2020, **45**, 17339.
5. M. Mamatkulov, I.V. Yudanov, A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, K.M. Neyman, *J. Phys. Chem. C.* 2019, **123**, 8037.

ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NiW КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА

Ревякин М.Е., Казаков М.О., Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, Россия

Гидрокрекинг является одним из основных углубляющих каталитических процессов нефтепереработки. Большинство исследований в области катализаторов гидрокрекинга связано с варьированием состава катализатора, либо с модифицированием цеолитного компонента. Промышленные катализаторы гидрокрекинга в своем составе обязательно содержат связующее, в качестве которого выступает оксид алюминия и/или аморфный алюмосиликат. Характеристики связующего, а также сам процесс формования, оказывают непосредственное влияние на характеристики катализаторов [1]. Тем не менее, данному вопросу уделяется достаточно мало внимание в открытой научной литературе.

Целью данного исследования было изучить влияние характеристик связующего (оксида алюминия) на физико-химические и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга. Для этого было использовано четыре образца бемита, приготовленных методом гидротермальной обработки продукта термохимической активации гиббсита. Варьирование характеристик бемитов обеспечивалось за счет изменения условий гидротермальной обработки. Было показано, что увеличение температуры и продолжительности обработки приводило к увеличению размера первичных частиц бемита, что видно по увеличению размера области когерентного рассеяния (таблица 1).

Таблица 1. Условия приготовления и характеристики образцов бемитов.

Бемит	Условия гидротермальной обработки		Характеристики по данным РФА	
	Температура, °C	Время, ч	Фазовый состав	$D_{ОКР}$, нм
B1	150	8	бемит	6,5
B2	160	8	бемит	10,5
B3	160	12	бемит	11,0
B4	160	24	бемит	14,0

Носители для катализаторов гидрокрекинга (20 мас.% цеолита) готовили смешением цеолита USY и AlOOH с последующей пептизацией, экструзией, сушкой и прокаливанием. Катализаторы NiW/USY-Al_2O_3 (19.0 мас.% W и 3.0 мас.% Ni) получали пропиткой носителя по влагоёмкости водными растворами, содержащими предшественники Ni и W. Полученные образцы носителей и катализаторов были исследованы рядом физико-химических методов (ИСП-АЭС, РФА, низкотемпературная адсорбция азота, ИКС адсорбированного пиридина, ПЭМВР, РФЭС). Для оценки каталитических свойств образцы тестировали в модельной реакции гидрокрекинга гексадекана (310°C; 4 МПа; 4-16 $ч^{-1}$; H_2/сырье 300 об./об.).

Текстурные характеристики носителей и соответствующих катализаторов представлены в таблице 2. Согласно полученным результатам, образцы носителей и катализаторов имеют различные текстурные характеристики. Увеличение температуры и времени гидротермальной обработки бемитов, приводило к увеличению объема и

диаметра пор соответствующих носителей и катализаторов, однако снижало их удельную поверхность.

Таблица 2. Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Носители	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	Катализаторы	Ni, %	W, %	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
USY-Al_2O_3-B1	324	0,53	NiW/USY-Al_2O_3-B1	3,3	18,3	251	0,37
USY-Al_2O_3-B2	344	0,54	NiW/USY-Al_2O_3-B2	2,9	18,2	258	0,36
USY-Al_2O_3-B3	304	0,72	NiW/USY-Al_2O_3-B3	2,8	19,4	217	0,45
USY-Al_2O_3-B4	258	0,84	NiW/USY-Al_2O_3-B4	2,9	19,7	195	0,47

По данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина образцы носителей имеют близкие значения концентраций бренстедовских кислотных центров. По данным ПЭМВР и РФА во всех NiW катализаторах после сульфидирования формируются кристаллиты WS_2 со средней длиной слоя 3-4 нм и количеством слоев в пакете 2-3. Согласно РФЭС доля W^{4+} и NiWS фазы в катализаторах составляет 55-60 и около 50% соответственно.

Изменения текстурных характеристик катализаторов приводит к изменению их каталитических свойств. В результате каталитических испытаний наиболее высокую активность в превращении гексадекана продемонстрировал катализатор NiW/USY-Al_2O_3-B4, который характеризуется наибольшим диаметром и объемом пор среди исследуемых образцов. Катализатор NiW/USY-Al_2O_3-B1 с наименьшим диаметром и объемом пор имеет наименьшую активность из исследуемых образцов. Повышенная активность катализаторов NiW/USY-Al_2O_3-B3 и NiW/USY-Al_2O_3-B4 вероятнее всего связана с уменьшением диффузионных ограничений и более легким доступом молекул сырья к кислотным центрам цеолита за счет более широких пор связующего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. L. Lakiss, J. P. Gilson, V. Valtchev, S. Mintova, A. Vicente, A. Vimont, J. Bricker, *Microporous and Mesoporous Materials* 2020, **299**, 110114.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Кучеренко А.С., Саитова В.Д., Белопухов Е.А.

ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия

Установки каталитического риформинга являются в настоящее время обязательным звеном почти каждого нефтеперерабатывающего завода. Основное назначение этого процесса – получение высокоароматизированных бензиновых фракций, которые используются в качестве высокооктанового компонента товарных бензинов или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов.

Каталитический риформинг – сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства.

Октановое число – это один из ключевых параметров получаемого топлива, характеризующий его устойчивость к детонации. С помощью октанового числа можно получить информацию об эксплуатационных характеристиках бензина, запасе хода, мощности и т.д.

Для определения значения октанового числа применяют два метода: моторный (аналогичен работе двигателя за городом) и исследовательский (работа двигателя в городской черте). Их значения не совпадают, а разница между данными показывает чувствительность бензинов.

Данная работа направлена на прогнозирование значений октанового числа топлива, получаемого в ходе каталитического риформинга, с помощью современных методов машинного обучения. Они позволяют создавать многопараметрические прогнозные модели на основе имеющихся данных.

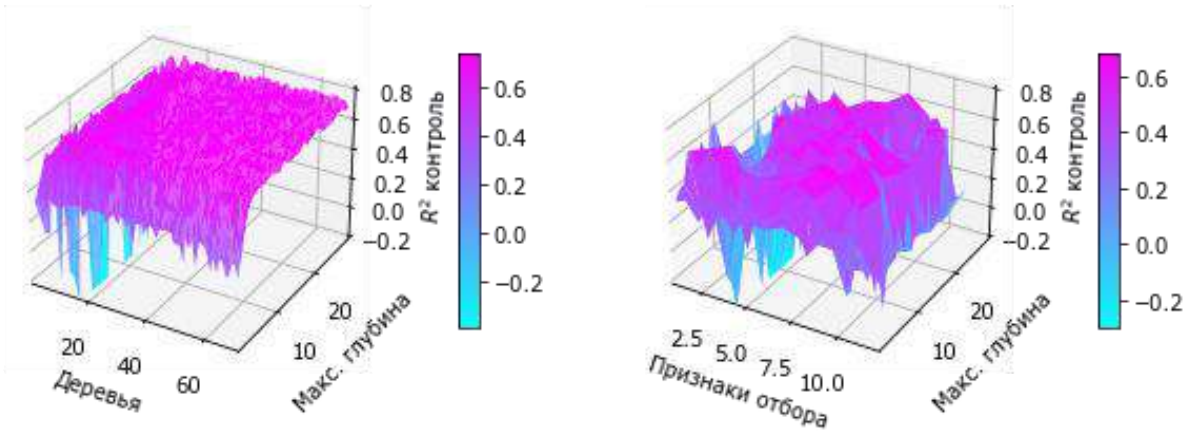


Рис. 1. Подбор оптимальных параметров для прогнозирования

Для построения прогнозных моделей использованы ансамблевые модели по методу случайного леса. В качестве независимых переменных-предикторов использовали параметры реакционной зоны установки. Модель написана на языке Python с применением библиотек scikit-learn и pandas.

В ходе выполнения работы были подобраны оптимальные параметры, которые позволили подобрать эффективную прогнозную модель. Правильность прогнозирования на контрольной выборке, выраженная коэффициентов детерминации, достигла 0.777, а среднеквадратичное отклонение предсказанных значений от фактических – 0.339. Построенная модель хорошо согласуются с экспериментальными данными контрольных выборок. Модель может быть использована для оперативного прогнозирования и оценки качества продукта на установках каталитического риформинга.

Литература

1. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: Учеб.-метод. комплекс для студ. спец. 1-48 01 03 в 2-х ч./Сост.: С.М. Ткачев – ч.1 Курс лекций. – Новополоцк: ПГУ, 2006. 345 с.

NH_2-МОДИФИЦИРОВАНИЕ Zr-UiO-66: ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Тимофеев К.Л., Морилов Д.П., Харламова Т.С., Водянкина О.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

В настоящее время подавляющая часть ценных химических соединений производится из невозобновляемых ископаемых источников сырья [1]. В этой связи использование биомассы как легко возобновляемого источника сырья становится все более привлекательным и перспективным способом получения широкого спектра важных соединений, например, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) [2]. Для реализации процессов конверсии биомассы необходимо использование эффективных катализаторов, при этом в случае нанесенных металлических катализаторов важным является выбор носителя, который, обладая рядом отличительных химических (окислительно-восстановительных, кислотно-основных и т.д.) и физических (площадь удельной поверхности, пористость, термическая стабильность и т.д.) свойств, может оказывать влияние на характеристики каталитической системы в целом.

В последние годы металл-органические коринационные полимеры (МОКП), благодаря их высокой пористости и разнообразию структур, привлекают все большее внимание в различных областях. Терефталат циркония Zr-UiO-66 заслуживает особый интерес ввиду его беспрецедентной стабильности. Модифицирование Zr-UiO-66 за счет введения различных функциональных групп и/или металлических центров в его структуру создает дополнительную функциональность получаемых новых материалов. В частности, модифицирование МОПК NH_2-группами позволяет изменять его кислотно-основные свойства, а также создавать дополнительную функциональность для стабилизации металлических частиц или дальнейшего модифицирования.

Данная работа посвящена изучению физико-химических свойств Zr-UiO-66 с NH_2-модифицированными линкерами (Zr-UiO-66-NH_2), использующегося как носитель для Pd-содержащих катализаторов восстановления 5-ГМФ. Zr-UiO-66-NH_2 различного состава были синтезированы сольвотермальным методом с применением $ZrO(NO_3)_2 \times H_2O$ в качестве прекурсора Zr и терефталевой и/или аминотерефталевой кислоты в качестве линкера, HCl в качестве модулятора и ДМФА в качестве растворителя. Полученные образцы МОКП исследовали низкотемпературной адсорбцией азота, РФА, ИК-спектроскопией. Изучение основных свойств материалов проводили по адсорбции кислот из водных растворов. Для определения общего количества основных центров использовали HCl; для определения сильных основных центров – CH_3COOH.

Согласно данным РФА, и модифицированный, и немодифицированный образцы характеризуются наличием кристаллической фазы со структурой UiO-66. Образование NH_2-модифицированных МОКП подтверждено данными ИК спектроскопией: с увеличением доли аминотерефталевой кислоты в образце на спектрах наблюдается рост интенсивности полос при 1258 и 1338 см$^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям C-N, и полосы при 1554 см$^{-1}$, соответствующей N-H колебаниям (Рис. 1).

По данным низкотемпературной адсорбции азота немодифицированный Zr-UiO-66 характеризуется бимодальным распределением пор с диаметрами около 0.6 нм и 0.9 нм и высокой площадью удельной поверхности 1100-1300 м^2/г, что согласуется с литературными данными [4]. Полностью модифицированный Zr-UiO-66-NH_2 содержит главным образом узкие поры диаметром 0.5-0.6 нм, при этом площадь его удельной

поверхности Zr-UiO-66-NH_2 составляет ~700 $м^2/г$, что значительно ниже площади удельной поверхности немодифицированного Zr-UiO-66. Наблюдаемые изменения в текстурных характеристиках были связаны с изменением преимущественной ориентации бензольных колец в структуре Zr-UiO-66 для аминотерефталатных линкеров.

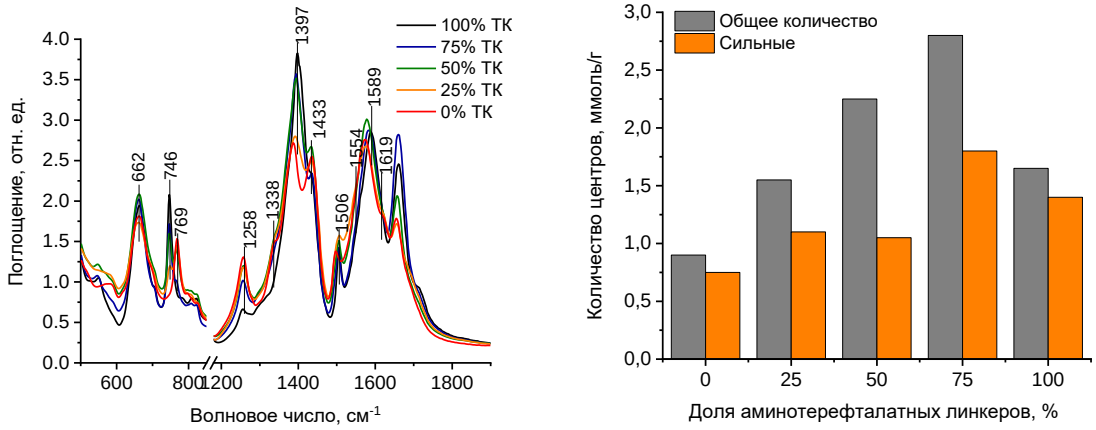


Рис. 1. ИК-спектры полученных образцов (слева) и зависимость количества основных центров от содержания аминотерефталатных линкеров в исследуемых образцах (справа). ТК - процентное содержание терефталевой кислоты по отношению к аминотерефталевой в синтезируемых системах.

По результатам исследования адсорбции кислот установлено пропорциональное увеличение общего количества основных центров в Zr-UiO-66-NH_2 образцах с ростом доли аминотерефталатных линкеров до 75%, однако полная замена линкеров в UiO-66-NH_2 сопровождается заметным снижением общего количества основных центров. Для образцов с содержанием аминотерефталатных линкеров выше 75% наблюдается увеличение доли сильных основных центров (до 85% в полностью модифицированном UiO-66-NH_2).

Результаты использования полученных МОКП для приготовления Pd-содержащих катализаторов также будут подробно обсуждены в ходе доклада.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда (соглашение № 23-23-00173).

Литература

1. F. Zareanshahraki, J. Lu, S. Yu, A. Kiamanesh, B. Shabani, V. Mannari, *Progress in Organic Coatings* 2020, **147**, 1057251.

2. L. Zhang, X. Luo, Y. Li, *Journal of Energy Chemistry* 2018, **27**, 243.

3. K.L. Timofeev, O. Vodyankina *React. Chem. Eng*. 2021, **6**, 418.

4. Q. Mao, X. Liu, Y. Li, Y. Jiang, J. Sun, Z. Anorg, Allg. *Chem*. 2021, **7**, 731.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА В МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ ЩЕЛЕВОГО ТИПА

Шеболтасов А.Г.[1,2], *Верниковская Н.В.*[1,2], *Чумаченко В.А.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия*

Закись азота относится к парниковым газам и участвует в процессах разрушения озонового слоя. В качестве полезного продукта закись азота используется в медицине как средство ингаляционной анестезии, в пищевой промышленности в качестве пропеллента и упаковочного газа. Также N_2O может быть использована для получения целого ряда ценных продуктов промышленного органического синтеза, в частности, в процессе AlphOx® для производства фенола из бензола [1].

Перспективным методом целевого получения N_2O является процесс селективного каталитического окисления аммиака кислородом, для которого в Институте катализа СО РАН был разработан оксидный катализатор на основе Mn и Bi [2]. Каталитическое окисление аммиака на данном катализаторе протекает при температурах ниже 370 °C. Mn/Bi/Al катализатор обеспечивает высокую конверсию аммиака преимущественно в закись азота, гарантируя тем самым отсутствие токсичных оксидов азота. Для получения N_2O с использованием Mn/Bi/Al-катализатора могут применяться как реакторы с псевдоожиженным слоем [3], так и трубчатые реакторы с неподвижным слоем катализатора [4]. Из-за высокого экзотермического эффекта процесса необходимо обеспечить эффективный отвод тепла из зоны реакции для достижения высокой селективности по N_2O при минимальной эмиссии токсичных оксидов азота (II) и (IV), а также учитывать взрывобезопасность процесса. Этим требованиям отвечают микроструктурированные реакторы, которые характеризуются, в частности, интенсивным тепло- и массопереносом [5,6].

Работа посвящена исследованию процесса получения N_2O путем селективного окисления NH_3 в микроструктурированном реакторе щелевого типа (МСР). Реактор представляет собой упаковку из 5-ти пористых пластин с каналами сечением 5×0.4 мм и длиной 40 мм. Внутри пластин распределены тонкодисперсные частицы Mn/Bi/Al катализатора. Трехмерная математическая модель МСР описывает процессы тепло- и массопереноса в 2-х областях: в каналах МСР (Область I) и в пластинах (Область II). В каналах учитывается конвективный аксиальный тепломассоперенос, диффузионный массоперенос и перенос тепла теплопроводностью в продольном и поперечном направлении. В каталитических пластинах учитывается превращение веществ и тепловыделение в результате протекания реакций, диффузионный массоперенос и перенос тепла теплопроводностью в продольном и поперечном направлении. Уравнения скоростей реакций образования N_2O и побочных продуктов (N_2 и NO) на Mn/Bi/Al-катализаторе и кинетические константы были взяты из работы [5].

Расчет проводились одновременно в Областях I и II, которые связаны между собой посредством тепло- и массообмена на границе между областями (Граница$_1$). На внешней границе (Граница$_2$) устанавливается постоянная температура, равная температуре края реактора. Процессы, учитываемые в каналах, в пластинах и на границах, схематично показаны на рис.1. Моделирование осуществлялось в программном пакете COMSOL Multiphysics версии 5.4.

Варьировалась входная концентрация аммиака C_{NH_3} = 4–20 об. % и воды C_{H_2O} = 10–40 об. %, температура края реактора T_{edge} = 340–370 °C, линейная скорость u = 0.005–0.02 м/с, теплопроводность пластин λ^c = 4.5–27 Вт/(м·К). Исследовалось влияние технологических параметров процесса и теплофизических свойств пластин на конверсию аммиака (X_{NH_3}), селективность по закиси азота (S_{N_2O}) и максимальную температуру в реакторе (T_{max}).

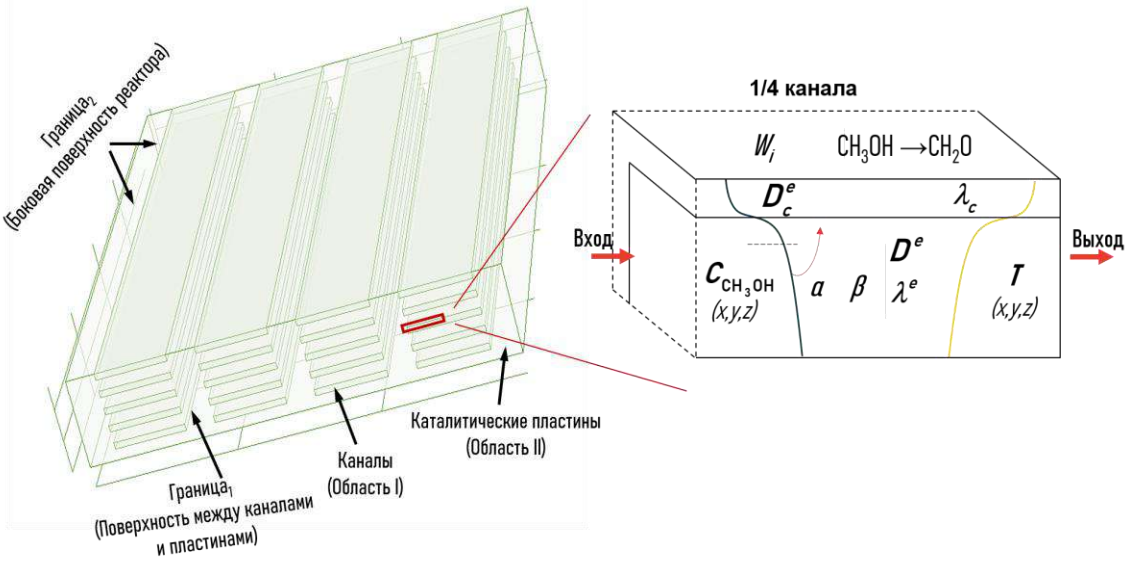


Рис. 1. Расположение расчетных областей и схематическое представление процессов тепло- и массообмена в одной четверти канала с каталитической пластиной МСР

В диапазоне параметров: T_{edge} = 360–370 °C, u = 0.005–0.01 м/с, C_{NH_3} = 20 об. %, C_{H_2O} = 10 об. % и при всех значениях теплопроводности пластин из указанного выше интервала были достигнуты высокие, более 90 %, конверсии аммиака и селективности по закиси азота более 90 %. Максимальная температура незначительно превышала температуру края реактора T_{edge}.

В работе показано, что микроструктурированный реактор с Mn/Bi/Al катализатором работает практически в изотермических условиях даже при высоких концентрациях аммиака, при этом обеспечивается высокая конверсия аммиака преимущественно в закись азота и безопасность процесса. Увеличение габаритов МСР в 5–8 раз позволит увеличить производительность реактора в несколько раз при сохранении практически постоянной температуры реактора и использовать упаковку из таких реакторов для малотоннажного производства закиси азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

Литература

1. V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov, Ye.A. Paukshtis, et al., *J. of Molec. Catalysis* 1993, **84**, 117–124.
2. E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notte, et al., *J. Catal*. 2004, **222**, 129–142.
3. A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya, et al., *Chem. Eng. J*. 2005, **107**, 79–87.
4. A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya, et al., *Chem. Eng. J*. 2003, **91**, 235–242.
5. А.С. Игнатов, Н.В. Верниковская, В.А. Чумаченко, А.С. Носков, *Катализ в промышленности* 2021, **21 (1-2)**, 74–85.
6. E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, *Catal. Today* 2001, **69**, 183–192.

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА НА СВОЙСТВА НАНЕСЁННЫХ НА СИБУНИТ И ОКСИД АЛЮМИНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Юрпалова Д.В.[1], *Афонасенко Т.Н.*[1], *Винокуров З.С.*[2], *Просвирин И.П.*[2], *Бухтияров А.В.*[2], *Тренихин М.В.*[1], *Шляпин Д.А.*[1]

[1]*ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Селективное гидрирование ацетилена наиболее часто используют для очистки этилена от следовых количеств ацетилена, образующегося при пиролизе нефтяного сырья. В настоящее время также развиваются альтернативные способы получения этилена, из природного газа или каменного угля через стадию получения ацетилена [1]. В обоих случаях этилен получают путём селективного гидрирования ацетилена на палладиевых катализаторах, модифицированных Ag, Zn, Ga и другими металлами [2, 3]. Имеются сведения, что Pd-Co катализаторы также могут выступать перспективными системами для рассматриваемого процесса за счёт возможности формирования биметаллических частиц [4]. Однако, вопрос о влиянии состава и структуры активного компонента таких систем на их свойства в гидрировании практически не освещен в литературе. Кроме того, влиять на свойства катализатора также будет природа носителя. В связи с этим, цель данной работы состояла в исследовании модифицирующего действия кобальта на палладий в Pd-Co-катализаторах, нанесённых на алюмооксидный носитель и углеродный материал Сибунит и установлении взаимосвязей между состоянием активного компонента и каталитическими свойствами в процессе селективного гидрирования ацетилена.

В качестве носителя катализаторов использовали углеродный мезопористый материал Сибунит ($S_{уд}$ = 336 м^2/г) и алюмооксидный носитель (Sasol) в форме разных фазовых модификаций: α ($T_{прок-я}$ = 1200°C), δ+θ ($T_{прок-я}$ = 1050°C) и γ ($T_{прок-я}$ = 600°C) с удельной поверхностью 5, 83 и 216 м^2/г, соответственно. Образцы готовили методом пропитки по влагоёмкости водными растворами $Pd(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$. Катализаторы сушили при 120°C и восстанавливали водородом при 500 – 700°C. Содержание палладия во всех образцах составляло 0.5 мас.%. Мольное соотношение Pd/Co варьировали от 1/0.5 до 1/4. Состояние активного компонента исследовали методами РФА, РФЭС и ПЭМВР. Гидрирование модельной газовой смеси (4 об.% C_2H_2 в водороде) проводили в проточном режиме при атмосферном давлении при T = 25 - 95°C.

Введение кобальта в Pd/Сибунит катализатор в мольном соотношении Pd/Co = 1/0.5 не приводит к значимому изменению каталитических свойств, в то время как постепенное увеличение его содержания до Pd/Co = 1/2 сопровождается снижением каталитической активности и ростом селективности. Согласно данным РФА изменение каталитических свойств обусловлено изменением состава биметаллических фаз при изменении мольного соотношения Pd/Co от 1/0.5 до 1/2, что выражается в увеличении содержания кобальта в структуре биметаллических частиц до ~ 40 ат.%. Дальнейшее повышение концентрации кобальта в образце не приводит к изменению состава активных фаз и поэтому не оказывает значимого влияния на селективность. Также показана возможность изменения состава активных биметаллических фаз путём повышения температуры восстановительной обработки катализаторов. Увеличение температуры восстановления образцов в H_2 от 500 до 700°C сопровождается

обогащением биметаллических частиц кобальтом до ~ 50 ат.%, что, по-видимому, способствует дальнейшему росту селективности. Выход этилена на таких системах достигает 68%, что на 33 отн.% превышает выход, получаемый на Pd/Сибунит катализаторе. Среди алюмооксидных носителей Pd-катализаторов гидрирования ацетилена наиболее перспективным оказался ромбоэдрический α-Al_2O_3, что объясняется меньшей кислотностью данного материала по сравнению с δ+θ и γ-модификациями Al_2O_3. Как и в случае Pd-Co/Сибунит катализаторов, повышение температуры обработки Pd-Co/α-Al_2O_3 образцов в H_2 до 700°C сопровождается снижением активности, но значительным ростом селективности образования целевого продукта, что связано с формированием в образцах частиц твёрдого раствора $Pd_xCo_{(1-x)}$. Увеличение содержания кобальта от мольного соотношения Pd/Co 1/0.5 до 1/3 приводит к постепенному снижению конверсии ацетилена, а также к увеличению селективности образования этилена. Наблюдаемая тенденция может обуславливаться изменением состава биметаллических частиц и увеличением их количества с ростом содержания кобальта в катализаторах. Дальнейшее введение кобальта до мольного соотношения Pd/Co = 1/4 не приводит к заметному изменению каталитических характеристик, вероятно, из-за того, что избыток кобальта образует отдельную оксидную фазу, которая не проявляет активность в целевой реакции. В случае Pd-Co/α-Al_2O_3 образцов наибольший выход этилена 68% достигается при мольном соотношением Pd/Co = 1/3, что на 26 отн.% превышает выход, получаемый на монометаллическом образце сравнения.

Таким образом, в работе показано, что как при использовании Pd-Co/Сибунит катализаторов, так и Pd-Co/α-Al_2O_3 образцов возможно получать этилен по реакции гидрирования ацетилена с выходом 68%. Однако в случае образцов, нанесённых на Сибунит, указанный результат достигается при введении меньшего количества модификатора, чем в случае катализаторов на Al_2O_3, что, по-видимому, связано с вовлечением части кобальта во взаимодействие с алюмооксидным носителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Литература

1. L. Kang, B. Cheng, M.R. Zhu, *Soc. open sci.* 2019, **6**, 191155.
2. D.V. Glyzdova, A.A.Vedyagin, A.M. Tsapina, V.V. Kaichev, A.L. Trigub, M.V. Trenikhin, D.A. Shlyapin, P.G. Tsyrulnikov, A.V. Lavrenov, *Appl. Catal. A.* 2018, **563**, 18-27.
3. D.V. Glyzdova, T.N. Afonasenko, E.V. Khramov, M.V. Trenikhin, I.P. Prosvirin, D.A. Shlyapin, *ChemCatChem*. 2022. **14**. e202200893.
4. R. Ma, T. Yang, J. Sun, Y. He, J. Feng, J.T. Miller, D. Li, *Chem. Eng. Sci.* 2019, **210**, 115216.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 2. – Новые функциональные материалы.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

Акимов А.С.[1], *Жиров Н.А.*[1], *Панин С.В.*[2], *Акимов Ал.С*[1]

[1]*ИХН СО РАН, 634055, пр-т Академический, 4, г. Томск, Россия*
[2]*ИФПМ СО РАН, 634055, пр-т Академический, 2/4, г. Томск, Россия*

Полиоксомолибдаты и их частный случай так называемые «молибденовые сини» относятся к большому классу неорганических веществ – полиоксометаллаты (ПОМ), которые могут содержат десятки или даже сотни атомов кислорода и переходных металлов. Обширные исследования [1-5] вышеотмеченных соединений (ПОМ) не прекращаются с начала прошлого века по следующим основным причинам:
- особенностям структуры (симметричное и ажурное строение);
- способность к самоорганизации, благодаря которой могут быть сформированы ПОМ различной формы (сферической, торообразной, кольцеобразной и.т.д.);
- наличию ряда свойств, в том числе и уникальных (размер и распределение частиц; высокая удельная поверхность; магнитные, оптические и спектральные свойства; возможность формирования супрамолекулярных архитектур «хозяин-гость»; противоопухолевая и противовирусная активность);
- области применения (аналитическая химия, биохимия, материаловедение и катализ).

Несмотря на широкий фронт исследований ПОМ, они практически не применяются в процессах нефтепереработки, в частности в составе каталитических систем, которые используются термо- и гидрокаталитических процессах.

На данный момент хорошо известно, что наиболее оптимальными катализаторами (по активности, селективности, стабильности) в гидрогенизационных процессах являются системы (композиции), содержащие молибден/вольфрам, промотированные кобальтом/никелем. Именно на улучшение свойств вышеуказанной композиции направлены усилия исследователей и промышленных кампаний по всему миру. В этой связи видится перспективным использование ПОМ в составе каталитических систем гидрооблагораживания/гидропереработки.

В рамках данной работы были синтезированы ПОМ-содержащие каталитические системы. Полученные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов исследования: ИК-спектроскопия, спектроскопия в УФ/видимой области, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. С.С. Талисманов, И.Л. Еременко, *Успехи химии* 2003, **7**, 627.
2. X-Y. Zhou, F. Wang, J. Zhang, *J. Solid State Chem.* 2023, **317**, 123647.
3. А.А. Остроушко, В.Ю. Коротаев, М.О. Тонкушина, В.А. Важенин, М.Ю. Артемов, С.Ю. Меньшиков, И.Б. Кутяшев, *Журн. неорган. химии* 2011, **56**, 315.
4. И.Ф. Гетте, И.Г. Данилова, С.Ю. Медведева, М.О. Тонкушина, А.В. Прокофьева, *Ур. мед. журн.* 2011, **89**, 75.
5. Y. Wen, Y. Yuan, B. Zhang, J. Lin, Z. Zhao, J. Li, Y. Cheng, *Talanta* 2022, **249**, 123665.

ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ И ВОДОРОД

Афонникова С.Д.[1], *Попов А.А.*[2], *Гилин Д.А.*[1,3], *Мишаков И.В.*[1,3], *Бауман Ю.И.*[1], *Ведягин А.А.*[1], *Шубин Ю.В.*[2,3]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИНХ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия*
[3]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Известно, что одной из наиболее острых проблем в отрасли нефтедобычи является переработка попутного нефтяного газа (ПНГ) или природного газа в ценные продукты. В состав ПНГ входят легкие углеводороды (C_1-C_6), а также другие примеси (N_2, H_2S, CO_2 и т.д.). В свою очередь, природный газ по большей части состоит из метана. Данная задача ставится в связи с тем, что, опираясь на опыт западных стран, в России увеличивают налоги на выброс вредных веществ (продукты сгорания ПНГ и природного газа). Одним из перспективных подходов в этом направлении представляется метод каталитического пиролиза (КП) лёгких углеводородов. В ходе данного процесса образуется два основных продукта: водород и углеродный наноматериал, представленный в основном нановолокнами (УНВ). УНВ, получаемые в результате КП углеводородов, относятся к материалам, которые могут быть использованы во многих технологических процессах (очистка воды [1], носители катализаторов различных процессов [2] и т.д.). Также, УНВ находят широкое применение в качестве модифицирующих добавок в состав различных композиционных материалов [3]. Например, добавление небольшого количества УНВ в состав полимерных композитов способствует улучшению их физико-механических характеристик [3]. С другой стороны, получаемый в ходе КП водород также может выступать в качестве целевого продукта реакции, что также представляет интерес в свете «зелёной повестки». Таким образом, разработка эффективных катализаторов пиролиза для переработки лёгких углеводородов C_1-C_6 представляется важной научной и практической задачей.

В настоящей работе в качестве подхода к получению катализаторов КП используется явление углеродной эрозии (УЭ). Процесс УЭ заключается в разрушении массивного металла (или сплава) в углеродсодержащей атмосфере при высоких температурах (400-800°C). В результате спонтанной дезинтеграции сплава происходит формирование самоорганизующихся активных частиц, способных выступать в роли катализатора для последующего разложения углеродсодержащего сырья.

В качестве металлических предшественников были использованы системы на основе Ni и Co, приготовленные различными способами. Первый вариант – метод механохимического сплавления (МХС), основанный на предварительном смешении и последующей активации металлических порошков в планетарной мельнице “Активатор-2S”. Альтернативным способом является метод термолиза многокомпонентных предшественников (ТМКП). Оба подхода позволяют получать твёрдые растворы на основе Ni (Co) с достаточно развитой удельной поверхностью. На рис. 1 показаны снимки СЭМ для сплавов, полученных описанными методами, а также для образца УНВ, синтезированного в результате разложения этилена.

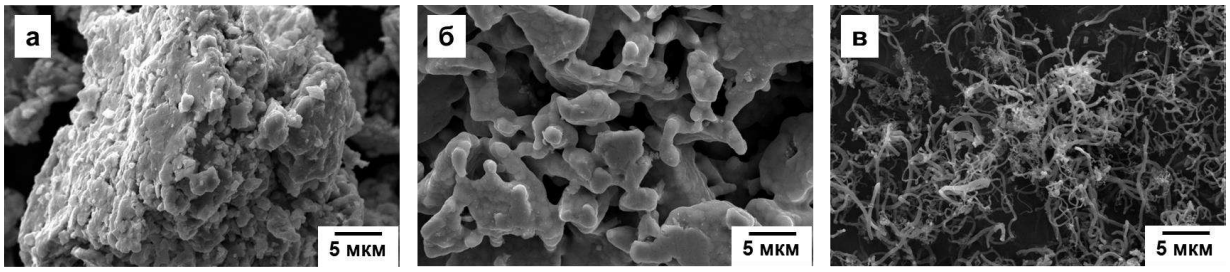


Рис. 1. Сплав Ni-Cu, приготовленный методом механохимического сплавления (а), термолиза многокомпонентных предшественников (б). (в) – образец УНВ, полученный на Ni-Cu сплаве при разложении этилена в течение 30 мин. T = 550°C.

В результате скрининга катализаторов в процессе КП было показано, что наиболее эффективной и выгодной по цене добавкой в состав Ni и Co является Cu. Так, в ходе разложения этилена на сплавах Ni-Cu максимальный выход УНВ составляет 163 г/$г_{кат}$. Производительность Co-Cu катализатора также оказалась высокой – 160 г/$г_{кат}$.

В докладе будут представлены результаты исследования влияния различных параметров МХС-синтеза (время активации, диаметр мелющих тел) на производительность Ni-Cu катализатора. С использованием методов ТПВ, лазерной дефрактометрии, СЭМ и РФА будут показаны особенности формирования предшественника катализатора во время механохимического синтеза, а также во время предварительного нагрева образца до температуры реакции [4,5]. Будут продемонстрированы особенности протекания процесса УЭ на Ni-Cu сплаве.

Также будут показаны результаты экспериментов по разложению модельной смеси лёгких углеводородов, входящих в состав ПНГ, с использованием наиболее активного предшественника катализатора. Будут представлены данные по определению оптимальных условий для проведения разложения смеси насыщенных углеводородов (C_2-C_4), такие как длительность процесса CCVD, нагрузка на катализатор, температура процесса. Будет обсуждено влияние данных параметров на морфологию и текстурные параметры полученных углеродных нановолокон.

В свою очередь, будут обсуждены возможные варианты использования УНВ в качестве модифицирующей добавки в полимерные композиционные материалы и антифрикционного агента в составе смазочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (проект 21-13-00414).

Литература

1. A.M. Ozerova, A.R. Potylitsyna, Y.I. Bauman, E.S. Tayban, I.L. Lipatnikova, A.V. Nartova, A.A. Vedyagin, I.V. Mishakov, Y.V. Shubin, O.V. Netskina, *Materials* 2022, **15(23)**, 8414.
2. S.D. Afonnikova, A.A. Popov, Y.I. Bauman, P.E. Plyusnin, I.V. Mishakov, M.V. Trenikhin, Y.V. Shubin, A.A. Vedyagin, S.V. Korenev, *Materials* 2022., **15(21)**, 7456.
3. Nanni F., Travaglia P., Valentini M. // Compos. Sci. Technol. 2009. Vol. 69, № 3–4. P. 485.
4. S.D. Afonnikova, I.V. Mishakov, Y.I. Bauman, M.V. Trenikhin, Y.V. Shubin, A.N. Serkova, A.A. Vedyagin, *Topics in Catalysis* 2022, 1-12.
5. И.В. Мишаков, С.Д. Афонникова, Ю.И. Бауман, Ю.В. Шубин, М.В. Тренихин, А.Н. Серкова, А.А. Ведягин, *Кинетика и катализ* 2022, **63(1)**, 110.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Бахвалова Е.С.[1], *Быков А.В.*[2], *Никошвили Л.Ж.*[2]

[1]*ТвГУ, 170100, ул. Желябова, 33 г. Тверь, Россия*
[2]*ТвГТУ, 170026, наб. Аф. Никитина, 22, г. Тверь, Россия*

Изучение и создание новых высокопористых ароматических полимеров является актуальной проблемой в области каталитического дизайна. Известно, что применение пористых органических полимеров в катализе позволяет создавать различные типы каталитически активных центров, регулировать доступ к активным центрам, а также контролировать их окружение [1].

Безлигандные палладий содержащие каталитические системы для реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, представляют собой катализаторы «коктейльного» типа, в составе которых непрерывно изменяется морфология металла-катализатора, что увеличивает риск миграции палладия в раствор [2]. Таким образом, для удерживания активного металла необходимо, например, обеспечить его взаимодействие с ароматическими кольцами полимерного носителя. В этом отношении перспективными являются полимеры, содержащие гетероароматические структуры, а также содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать с металлом-катализатором.

Существует огромное разнообразие сшитых полимерных носителей для стабилизации палладия, однако во многих случаях синтез полимеров является многостадийным и включает этапы, требующие применения гомогенных палладиевых комплексов в качестве катализаторов сшивки. Tan с соавторами предложили одностадийный метод получения полимеров, основанный на реакции Фриделя-Крафтса [3], согласно которому в присутствии катализатора (безводный хлорид железа) и сшивающего агента (метилаль) происходит конденсация простых ароматических соединений, таких как бензол или бифенил, жесткими метиленовыми мостиками. Было показано, что пористая структура и площадь поверхности получаемых полимеров регулируются путем изменения молярного отношения сшивающего агента к мономерам, что в конечном итоге влияет на степень сшивки.

Наряду с простыми органическими соединениями в синтезе сверхсшитых ароматических полимеров возможно использование функционализированных мономеров и даже их сочетание [4]. Например, реакцией алкилирования по Фриделю-Крафтсу с применением метилаля в качестве сшивающего агента и безводного хлорида железа в качестве катализатора в работе [5] была синтезирована серия полимеров на основе бензилового спирта. С применением фенола в качестве мономера могут быть получены полимеры, содержащие фенольные гидроксильные группы [3]. Cooper и др. синтезировали микропористые полимеры сополимеризацией анилина и бензола [6].

Упоминание об использовании нескольких ароматических мономеров в одностадийном процессе синтеза сверхсшитых ароматических полимеров все еще является редкостью. Поэтому одностадийный синтез высокопористых функционализированных полимеров с использованием комбинации нескольких различных мономеров является новым и мало изученным направлением исследований, особенно в области разработки гетерогенных катализаторов.

В рамках данной работы был осуществлен одностадийный синтез высокопористых полимеров с последующим внедрением палладия в полимерное окружение для получения катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура. В основе синтеза

полимеров лежит применение метилаля в качестве сшивающего агента, а также безводного хлорида железа в качестве катализатора сшивания. Варьирование типа мономеров и их соотношения позволяет контролировать пористость полученного полимерного материала, что в свою очередь влияет на морфологию и распределение каталитически активной фазы.

В рамках данной работы с применением бензола и нафталина был синтезирован ряд высокопористых ароматических полимеров, а также палладий содержащих катализаторов на их основе (1 мас.% Pd). Тестирование полученных образцов каталитических систем проводилось в модельной реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой. Было показано, что в мягких условиях реакции (температура 60ºС, растворитель – смесь этанол-вода, атмосфера – воздух) конверсия 4-броманизола достигает значений более 95% за время реакции менее 60 мин с высокой селективностью по целевому продукту кросс-сочетания (4-метоксибифенилу).

В связи с тем, что каталитические системы показали хороший результат, было принято решение расширить ряд синтезируемых полимеров. Наряду с бензолом и нафталином в качестве мономеров использовались, антрацен, толуол, индол, фенантрен, нафтол и их различные комбинации. Таким образом, в рамках данного исследования создана серия новых высокопористых ароматических полимерных носителей и палладий содержащих катализаторов на их основе. Полученные результаты имеют значение не только для исследователей, изучающих кросс-сочетание Сузуки-Мияура, поскольку Pd-катализируемые реакции являются одними из наиболее распространенных процессов в органическом синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00604).

Литература

1. C. Monterde, R. Navarro, M. Iglesias, F. Sánchez *J. Catal*., 2019, **377**, 609.
2. D.B. Eremin, V.P. Ananikov, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **346**, 19.
3. L. Tan, B. Tan, Chem. *Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3322.
4. L. Shao, Y. Sang, N. Liu, Q. Wei, F. Wang, P. Zhan *Sep. Purif. Technol.*, 2021, **262**, 118352.
5. Y. Liu, X. Chen, X. Jia, X. Fan, B. Zhang, A. Zhang, Q. Zhang., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, **57**, 17259.
6. R. Dawson, T. Ratvijitvech, M. Corker, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper and D. J. Adams *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 2034.

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Бородина О.А.[1,2], *Мозылева М.А*[1,2], *Елецкий П.М.*[1,2], *Лебедева М.В.*[1,2]

[1]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Суперконденсаторы (СК) являются одним из типов электрохимических накопителей энергии, основными преимуществами которых являются возможность быстрой отдачи заряда с высокой удельной мощностью, стабильность, долговечность и простота конструкции. СК находят применение в качестве источников тока в микроэлектронике, электрических и гибридных транспортных средствах. Активными материалами электродов СК служат, как правило, пористые углеродные материалы, наиболее распространенными и доступными среди которых являются активированные угли (АУ).

Скорлупа кедрового ореха (СКО) – перспективное сырьё для получения АУ благодаря доступности в РФ в связи с распространённостью кедровой сосны в Сибири и промышленной переработкой кедровых орехов с большим количеством отходов в виде скорлупы. Скорлупа орехов является привлекательным сырьем для получения АУ, благодаря повышенному содержанию лигнина и повышенной плотности, благодаря чему получаемые активированные угли обладают относительно высокой плотностью, твёрдостью и механической прочностью. АУ с развитой пористой структурой (удельная поверхность по БЭТ 1000 – 2000 $м^2/г$) могут быть получены без предварительной карбонизации из лигноцеллюлозного сырья с применением ортофосфорной кислоты в качестве активирующего агента, для которого характерен наиболее высокий выход АУ, по сравнению с другими [1,2].

В данной работе была получена серия АУ из СКО и исследованы их физико-химические свойства. Выход АУ составляет более 27 масс. %, материалы обладают преимущественно мезопористой текстурой и удельной поверхностью по БЭТ более 1500 $м^2/г$. Полученные АУ были протестированы в качестве электродных материалов СК на основе электролита 1-бутил-3метил имидазолия тетрафоторобората в ацетонитриле ($BMIMBF_4$/ACN).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского Государственного Университета (проект № FSUS-2022-0022), а также для ФИЦ Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390007-7).

Литература:

1. P.M. Yeletsky, M. V. Lebedeva, V.A. Yakovlev, J. Energy Storage. 2022, **50**, 104225.
2. J. Alcañiz-Monge, M. del C. Román-Martínez, M.Á. Lillo-Ródenas, Molecules. 2022, **27**, 1630.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Герус Ю.Ю.[1,2], *Бедило А.Ф.*[1], *Ильина Е.В.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова 1, г. Новосибирск, Россия*

В последние годы наблюдается рост интереса к такому материалу, как майенит (12CaO•7Al2O3 или C12A7). Данный алюминат кальция обладает рядом необычных электрофизических и химических свойств, впервые подробно описанных в работах группы Хосоно [1]. Отличительной особенностью строения майенита является наличие в нем замкнутых сферических полостей с внутренним размером около 0.44 нм, благодаря чему данный материал обладает собственной наноразмерной пористостью. Состав положительно заряженного каркаса майенита выражается формулой $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$; общая электронейтральность структуры достигается за счёт наличия анионной подрешетки состава $4X^-$. Замещение X^- на различные ионы позволяет варьировать в широких пределах свойства майенита. Наибольший интерес с точки зрения катализа представляют материалы, в состав подрешетки которых входят анионы H^-, O^-, O^{2-}, а также электрон-замещенная форма майенита, проявляющая свойства электрида.

Для материалов, применяемых в области каталитических и сорбционных процессов, одними из ключевых требований являются высокая удельная поверхность и развитая пористая структура. Подобными свойствами, в частности, обладает такой класс материалов, как аэрогели. В основе их получения лежит золь-гель технология, при этом удаление растворителей из геля проводится в сверхкритических условиях в автоклаве [2]. В данной работе в качестве прекурсоров для синтеза алюмината кальция со стехиометрией майенита аэрогельным методом использовались изопропоксид алюминия и метилат кальция, получаемый *in situ* из металлического кальция и метанола. Спиртовой раствор соответствующих алкоксидов подвергался гидролизу варьируемым количеством воды с последующим старением полученного геля в течение 16 часов и сушкой в автоклаве при температуре 270 °C и давлении 80 атм.

В зависимости от использованного на стадии гидролиза количества воды, удельная поверхность образцов сразу после сушки в автоклаве варьировалась от 450 до 90 $м^2/г$. Методом РФА было подтверждено образование окристаллизованной фазы майенита сразу после сушки в автоклаве при использовании на стадии гидролиза пятикратного по сравнению со стехиометрическим количеством избытка воды. Материалы с высокой удельной поверхностью (до 280 $м^2/г$) были получены после прокаливания аэрогельных образцов при 700 °C в атмосфере воздуха.

Одним из существенных ограничений при использовании нанокристаллических оксидных структур в качестве катализаторов или сорбентов является наличие у них выраженной тенденции адсорбировать воду, что постепенно приводит к их дезактивации. Кроме того, при повышенных температурах могут протекать процессы различных фазовых превращений, сопровождающиеся существенным укрупнением частиц исходного материала. Одним из применяемых для решения данных проблем подходов является создание на поверхности оксидной структуры углеродного покрытия. При этом происходит существенное снижение гидрофильности поверхности материала, что приводит к повышению его стабильности во влажной среде. Кроме того, нанесение углеродного покрытия приводит к значительному снижению поверхности

контакта между отдельными частицами, что может приводить к подавлению процессов их спекания и к стабилизации их исходного размера [3].

В данной работе в качестве органического предшественника для создания углеродного покрытия на поверхности высокодисперсных образцов алюмината кальция использовался резорцин, добавляемый в реакционную смесь перед проведением стадии гидролиза. Ранее было показано [4], что добавление резорцина в реакционную смесь при синтезе MgO по аэрогельному методу приводит к улучшению текстурных характеристик получаемых аэрогелей. Сравнение удельной поверхности образцов алюмината кальция после их высокотемпературной обработки в токе аргона показывает существенный рост устойчивости к спеканию при увеличении количества используемого при синтезе резорцина (рисунок 1). Данный эффект свидетельствует об образовании в ходе пиролиза резорцина в инертной атмосфере углеродного покрытия, препятствующего спеканию соответствующих образцов.

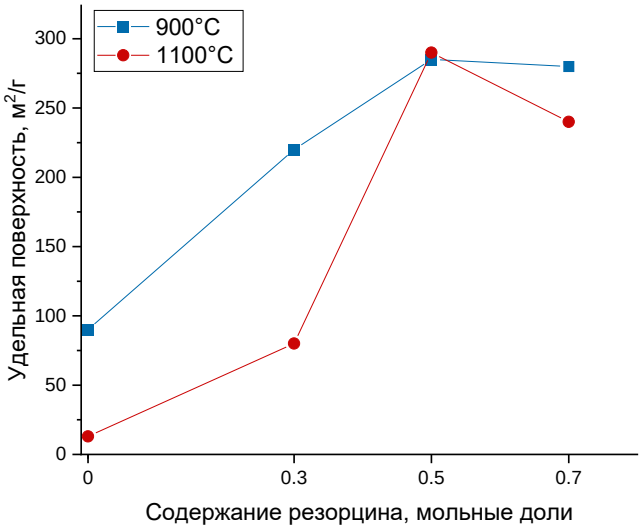


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности образцов алюмината кальция от количества добавляемого при синтезе резорцина после прокаливания в потоке аргона при 900 °C и 1100 °C

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* 2002, **419**, 462.
2. A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 4243.
3. A. M.Volodin, A. F. Bedilo, V. O. Stoyanovskii, V. I. Zaikovskii, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* 2018, **9**, 558.
4. A. F. Bedilo., M. Sigel, O. B. Koper, M. S. Melgunov, K. J. Klabunde, *J. Mater. Chem.* 2003, **12**, 3599.

ЦЕЛЛЮЛОЗА, ВЫДЕЛЕННАЯ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ ИЗ МИСКАНТУСА ГИГАНТСКОГО В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ, В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Гисматулина Ю.А., Кортусов А.Н., Будаева В.В.

ИПХЭТ СО РАН, 659322, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия

В настоящее время высокую актуальность получили исследования по синтезу нитратов целлюлозы из целлюлозы различного альтернативного растительного сырья [1-4]. К преимуществам такого сырья в первую очередь следует отнести его энергоэффективность, вседоступность, биоразлагаемость и быструю возобновляемость. В данной работе объектом исследования являлся мискантус гигантский сорта КАМИС. Мискантус – это многолетняя злаковая культура с высоким выходом биомассы вплоть до 36,8 т/га на протяжении 18-25 лет с массовой долей целлюлозы на уровне 50 % [5].

Целью данной работы являлось выделение целлюлозы из мискантуса азотнокислым способом в опытно-промышленных условиях ИПХЭТ СО РАН, с последующей ее оценкой использования в качестве прекурсора нитратов целлюлозы.

Азотнокислый способ предполагает последовательную обработку сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Загрузка сырья составляла 10 кг. Фракция с размером частиц свыше 12 мм составила не более 10 %. Фракция с размером частиц от 2,5 до 8 мм составляла 86 %. Процесс вели при перемешивании круглосуточно в реакторе объемом 250 л, снабженным обратным теплообменником. На рис. 1 приведена визуализация получения целлюлозы азотнокислым способом.

Рис. 1. Визуализация получения целлюлозы азотнокислым способом в опытно-промышленных условиях из мискантуса гигантского

В табл. 1 представлены выход и химический состав мискантуса гигантского и целлюлозы из него, выделенной азотнокислым способом в опытно-промышленных условиях. Химический состав был определен по стандартным методикам с использованием приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Как следует из табличных данных, мискантус сорта КАМИС характеризуется достаточной массовой долей целлюлозы по Кюршнеру 50,2 % для использования данного источника сырья для выделения целлюлозы. В целом химический состав мискантуса сорта КАМИС сопоставим с химическим составом мискантуса гигантского других сортов и местопроизрастаний [5, 6].

Таблица 1. – Выход и химический состав мискантуса гигантского и целлюлозы из него, выделенной азотнокислым способом в опытно-промышленных условиях

Образец	Выход целлюлозы, % от массы сырья	Массовая доля компонентов*, %				СП
		α-целлюлоза	лигнин	пентозаны	зола	
Мискантус	–	50,2**	19,5	21,2	1,63	–
Целлюлоза	32,8	92,8	1,1	1,6	0,43	1200
Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье; ** – целлюлоза по Кюршеру; СП – степень полимеризации.						

Целлюлоза, выделенная азотнокислым способом в опытно-промышленных условиях, характеризовалась однородной мелковолокнистой структурой и достаточно высоким качеством, а именно: массовая доля α-целлюлозы 92,8 %, степень полимеризации 1200, суммарная массовая доля нецеллюлозных компонентов 3,13 %.

Известно, что для получения высококачественных НЦ применяется целлюлоза с содержанием α-целлюлозы не менее 92 % и с суммарным количеством нецеллюлозных компонентов около 1,2 % [7]. Целлюлоза, полученная из мискантуса гигантского в опытно-промышленных условиях, несколько уступает требованиям к целлюлозе, пригодной для нитрования. Следует отметить высокое значение СП целлюлоз мискантуса – 940-1310, что свидетельствует о возможности получения НЦ с большим диапазоном вязкости с сохранением механических свойств.

Опираясь на наш ранний опыт по успешному синтезу нитратов целлюлозы нитрованию из образцов целлюлозы другого растительного сырья, в частности соломы льна-межеумка [1], сопоставимых по качеству с выделенной в данной работе целлюлозой из мискантуса гигантского можно предположить успешную этерификацию последней.

Таким образом, из мискантуса гигантского выделена в опытно-промышленных условиях целлюлоза достаточно высокого качества, которую можно позиционировать прекурсором нитратов целлюлозы. Работа будет продолжена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00107, https://rscf.ru/project/22-13-00107/.

Литература

1. Yu. A. Gismatulina, V. V. Budaeva, G. V. Sakovich, *Russian Chemical Bulletin* 2016, **65(12)**, 2920.
2. M. N. A. G. Yolhamid, F. Ibrahim, M. A. U. A. A. Zarim, R. Ibrahim, S. Adnan, M. Z. A. Yahya, *International Journal of Engineering & Technology* 2018, **7(4.29)**, 59.
3. A.A. Korchagina, Yu.A. Gismatulina, V.V. Budaeva, A.A. Kukhlenko, N.P. Vdovina, P.P. Ivanov, *ChemChemTech* 2020, **63(1)**, 92.
4. A. F. Tarchoun, D. Trache, T. M. Klapötke, A. Selmani, M. Saada, S. Chelouche, A. Abdelaziz, *New Journal of Chemistry* 2021, **45(11)**, 5099.
5. Yu. A. Gismatulina, A. N. Kortusov, V. V. Budaeva, G. V. Sakovich, *Ecology and Industry of Russia* 2022, **26(11)**, 55.
6. C. Wang, Y. Kong, R. Hu, G. Zhou, *GCB Bioenergy* 2021, **13(1)**, 58.
7. Е.Ф. Жегров, Ю.М. Милехин, Е.В. Берковская, Химия и технология баллиститных порохов, твердых ракетных и специальных топлив: в 2-х т., Технология: монография; РИЦ МГУП им. И. Федорова: Москва, Москва, Россия, 2011. – Том 2. – С. 35-101.

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ РЯДА $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$

Горкуша А.С.[1,2], *Павлова С.Н.*[1], *Иванова Ю.А.*[1], *Герасимов Е.Ю.*[1,2], *Исупова Л.А.*[1], *Цыбуля С.В.*[1,2]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Двойные перовскитоподобные оксиды ряда Раддлесдена-Поппера (Р-П) $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ привлекают внимание как материалы для различных электрохимических устройств, в качестве селективных кислородпроницаемых керамических мембран и катализаторов окислительных реакций. Так, например, эти оксиды рассматриваются в качестве перспективных катализаторов в реакции окислительной конденсации метана (ОКМ). В частности, каталитические свойства Sr_2TiO_4 превосходят показатели перовскита $SrTiO_3$ [1], но сильно зависят от условий приготовления [2], что указывает на важность исследования реальной структуры этих слоистых оксидов.

В рамках данной работы были синтезированы серии образцов $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (n = 1 - 3), полученные из разных предшественников при помощи твердофазного метода синтеза со стадией механохимической активации в разных режима. Однофазные Sr_2TiO_4 и $Sr_3Ti_2O_7$ были получены из $SrCO_3$ и TiO_2 при температурах прокаливания 1100°С и выше. Фазу $Sr_4Ti_3O_{10}$ в этих условиях получить не удалось.

Детальное исследование микроструктуры синтезированных оксидов при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции показало, что в этих системах часто встречаются планарные дефекты, нарушающие периодичность в чередовании слоев фаз $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ (n = 1 - 2).

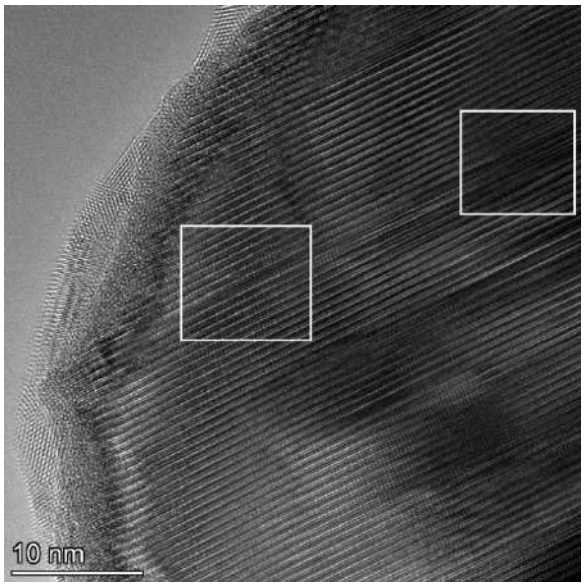


Рис. 1. Изображение реальной структуры Sr_2TiO_4, полученное при помощи ПЭМ

Существование такого рода дефектов обусловлено кристаллохимическими особенностями структурного ряда оксидов $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, члены которого представляют собой периодические структуры, состоящие из чередующихся слоев типа перовскита

(ABO_3) и типа каменной соли (AO). Последовательность чередования этих слоев определена для каждого члена ряда, но вместе с этим, довольно просто могут возникать фрагменты с нарушением периодичности чередования этих слоев, что приводит к образованию дефектов структуры (рис.1). Такого рода дефекты приводят к нестехиометрии кристаллической фазы по содержанию Sr, «избыток» которого концентрируется на поверхности в виде тонких слоев SrO и/или $SrCO_3$. Обогащение поверхности стронцием может приводить к повышению каталитической активности этих систем [3].

Нами было исследовано влияние планарных дефектов на дифракционные картины Sr2TiO4. Для моделирования дифрактограмм был использован метод моделирования полного профиля дифракционных картин для одномерно разупорядоченных структур [4]. Расчеты показали, что некоторые рефлексы в значительной степени смещаются при изменении концентрации дефектов[5]. На основании этого эффекта можно оценивать содержание планарных дефектах не только в Sr_2TiO_4, но и во всех остальных системах со структурой A_2BO_4, поскольку величина смещения дифракционных максимумов не зависит от химического состава параметров элементарной ячейки конкретного исследуемого объекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ПРИОРИТЕТ 2030 (НГУ).

Литература

1. W.-M. Yang, Q.-J. Fu, X.-C. Fu, *React. Kin, Mech. and Cat. Lett.* 1995, **54**, 21.
2. S. Pavlova, Y. Ivanova, S. Tsybulya, S. Chesalov, A. Nartova, E. Suprun, L. Isupova, *Catalysts* 2022, **12**, 929.
3. D. Ivanov, L. Isupova, E. Gerasimov, L. Dovlitova, T. Glazneva, I. Prosvirin, *Appl. Catal. A Gen.* 2014, **485**, 10.
4. S. Cherepanova, S. Tsybulya, *Materials Science Forum* 2004, **443**, 87.
5. A. Gorkusha, S. Tsybulya, S. Cherepanova, E. Gerasimov, S. Pavlova, *Materials* 2022, **15**, 7642.

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ВВЕДЕНИЕМ АЗОТА В СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Дмитрачков А.М., Нартова А.В., Квон Р.И., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Оксид алюминия является одним из самых распространенных носителей катализаторов, поиск путей модификации которого для улучшения характеристик катализаторов, изготовленных на его основе, очень перспективен для практических применений.

В данной работе предложены процедуры приготовления тонкой пленки состава $N_xAl_yO_z$ на поверхности поликристаллической фольги сплава FeCrAl [1,2], а также введения азота в состав поверхности пористого носителя γ-Al_2O_3.В случае модельного носителя $N_xAl_yO_y$/FCA показано, что количество азота, вводимого в пленку, контролируется давлением NO на стадии приготовления пленки во время прогрева образца при 670°C. В случае пористого носителя показано, что при обработке в потоке NO как чистого пористого γ-Al_2O_3, так и катализаторов Pt/γ-Al_2O_3 происходит введение азота в состав поверхности гранул носителя в форме оксинитридов общего состава $N_xAl_yO_z$.

Исследование термической стабильности как золотых наночастиц на носителях AlOx/FCA и N-AlOx/FCA, так и платиновых наночастиц на пористых носителях γ-Al_2O_3 и N-γ-Al_2O_3 в условиях прогрева в вакууме с контролем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в режиме *in situ* показало увеличение диапазона термической стабильности нанесенных наночастиц металлов со средними размерами до 3 нм на модифицированных носителях на величину порядка 100°C в сравнение с не модифицированными аналогами. Сопоставление данных РФЭС и просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов Pt/γ-Al_2O_3 и Pt/N-γ-Al_2O_3, приготовленных пропиткой носителя раствором нитрата платины с последующим восстановлением в токе H_2 при 200°C, также указывает на более высокую стабильность частиц платины по отношению к спеканию на стадии приготовления катализаторов.

В ходе работы показана возможность введения азота в состав носителей и катализаторов на основе оксида алюминия обработкой в NO, а также показано, что данная модификация способствует повышению стабильности нанесенных частиц активного компонента по отношению к термическому спеканию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Литература

1. A.M. Dmitrachkov, R.I. Kvon, A.V. Nartova. Appl. Surf. Sci. 2021, **566**, 150631.
2. A.V. Nartova, R.I. Kvon, E.M. Makarov, V.I. Bukhtiyarov. Mendeleev Communication 2018, **28**, 601.

НИТРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА ФОРТИС КАК ПРИМЕР ХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

Корчагина А.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н.

ИПХЭТ СО РАН, 659322, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия

В настоящее время нитраты целлюлозы (НЦ) ввиду сочетания своих уникальных характеристик являются одной из наиболее востребованной полимерной основой порохов, флексографических красок, а также большого числа других лакокрасочных материалов [1]. Традиционно в качестве сырья для НЦ при изготовлении выше перечисленных композиций используют два вида целлюлозы: хлопковую и древесную.

Сегодня из-за ограниченности традиционных сырьевых источников для синтеза НЦ перед мировыми учеными сформировалась острая необходимость их замены на достойную альтернативу. Проведенные в ряде стран исследования по синтезу НЦ продемонстрировали возможность получения НЦ с удовлетворительными свойствами из широкого многообразия альтернативного сырья [2], что подчеркивает высокую актуальность и необходимость проведения исследований в данном направлении.

Одним из наиболее перспективных, быстрорастущих и обладающих высоким адаптивным потенциалом растений является биоэнергетическая злаковая культура мискантус [3-5]. Анализ мировой литературы показал, что мискантус является высокоурожайной многолетней культурой с высоким содержанием целлюлозы (до 50 % в стебле). Несмотря на все многообразие форм мискантуса, на сегодняшний день в качестве источника целлюлозы зарекомендовали себя только две формы: *Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) – выход биомассы около 10-15 т/га/год и *Miscanthus* × *giganteus* – выход биомассы около 18-28 т/га/год, в зависимости от сорта [4, 5].

Целью настоящей работы являлось: исследование возможности синтеза образца НЦ с последующим определением его основных функциональных характеристик из целлюлозы мискантуса сорт «ФОРТИС».

В качестве объекта исследования использовали целлюлозу (табл. 1), выделенную азотнокислым способом из сухой биомассы мискантуса (*Miscanthus* × *giganteus*) сорт «ФОРТИС» (ООО «РЕ:ФОРМА, 2020 г. вегетации») [6].

Нитрование образца целлюлозы вели в ранее установленных для нетрадиционного сырья условиях с использованием промышленной серно-азотной кислотной смеси с массовой долей (м.д.) воды в смеси 14 % [2]. Стабилизация образца НЦ включала в себя обработку при повышенных температурах в кислой, щелочной и нейтральной средах. Определение основных функциональных свойств образца НЦ было проведено согласно [2] при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Из представленных в табл. 1 данных следует, что образец целлюлозы, выделенный азотнокислым способом из мискантуса «ФОРТИС» характеризуется высокими значениями м.д. α-целлюлозы – 94,6 % и СП – 1600, с одновременно высоким суммарным содержанием нецеллюлозных компонентов – 3,8 %. В целом, учитывая требования, предъявляемые к целлюлозе высокого качества, пригодной для химической переработки (минимальное содержание лигнина, гемицеллюлоз, золы и посторонних включений) [6], полученный результат по качеству целлюлозы не исключают возможность успешной этерификации образца, выделенного из мискантуса «ФОРТИС».

Таблица 1 – Показатели качества образца целлюлозы, выделенного азотнокислым способом из мискантуса сорт «ФОРТИС»

Образец	М.д. компонентов*, %				СП
	α-целлюлозы	золы	кислото-нерастворимого лигнина	пенто-занов	
Целлюлоза	94,6±0,5	0,54±0,05	1,36±0,05	1,90±0,05	1600
Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье; СП – степень полимеризации					

Согласно данным табл. 2, полученный образец НЦ характеризуется: м.д. азота – 11,13 %, вязкостью – 58 мПа·с, растворимостью в спиртоэфирной смеси – 94 %. Важно отметить, что синтезированный образец НЦ имеет 100 %-ную растворимость в ацетоне, что подтверждает получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы. Высокое значение вязкости полученного НЦ – 58 мПа·с обусловлено высоким значением СП исходной целлюлозы и может быть скорректировано в сторону меньших значений индивидуально подобранными условиями автоклавирования. Высокая растворимость образца НЦ указывает на минимальный расход растворителей, которые могут быть использованы для получения различных функциональных изделий на его основе.

Таблица 2 – Основные физико-химические характеристики синтезированного образца НЦ из целлюлозы мискантуса сорт «ФОРТИС»

Образец	Характеристики			Выход, %
	м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦ	11,13	58	94	142

Таким образом, целлюлоза, выделенная азотнокислым способом из мискантуса сорт «ФОРТИС», может стать достойной альтернативой в качестве прекурсора высококачественных НЦ для производства флексографических красок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00107, https://rscf.ru/project/22-13-00107/.

Литература

1. R.N. Yarullin., A.V. Supyrev, G.P. Gertsen, A.M. Marenny, *International Gournal of Applied and Fundamental Research* 2021, **9**, 113.
2. A.A. Korchagina, V.V. Budaeva, L.A. Aleshina, I.V. Lyukhanova, N.V. Bychin, G.V. Sakovich, *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2022, **65(6)**, 64.
3. V.A. Gushchina, A.A. Volodkin, N.I. Ostroborodova, A.S. Lykova, *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 2022, **953 (1)**, № 012008.
4. Y.A. Gismatulina, V.V. Budaeva, A.N. Kortusov, E.I. Kashcheyeva, E.K. Gladysheva, G.F. Mironova, E.A. Skiba, N.A. Shavyrkina, A.A. Korchagina, V.N. Zolotukhin, G.V. Sakovich, *Plants* 2022, **11**, 2791.
5. S. Kapustyanchik, V. Yakimenko, Yu. Gismatulina, V. Budaeva, *Ecology and Industry of Russia* 2021, **25(3)**, 66.
6. А.А. Корчагина, Ю.А. Гисматулина, А.Н. Кортусов, В.Н. Золотухин, *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XV Всеросс. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (18-20 мая 2022 года, г. Бийск)*, Бийск: Алт. гос. техн. ун-т, 2022, 106.

СПЛАВ NaK-78 КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Леончук С.С., Фальчевская А.С., Виноградов В.В.

Университет ИТМО, 191002, ул. Ломоносова, 9, г. Санкт-Петербург, Россия

За последние пятнадцать лет жидкие металлы (эвтектические сплавы) на основе галлия успели зарекомендовать себя в качестве инструментов для создания различного рода функциональных материалов для катализа, биомедицины, фотоники, электроники и устройств хранения энергии [1-3]. При этом применение данных сплавов в качестве реагентов для синтеза материалов сегодня ограничено в основном реакцией гальванического замещения с водной эмульсией жидкого металла, что позволяет получать микрокапсулы и другие микро- и наночастицы металлов, обладающих более мощным восстановительным потенциалом, чем галлий (E° = − 0,53 В) и его сплавы с индием (E° = − 0,34 В) и оловом (E° = − 0,13 В) [4, 5]. Однако данный подход имеет значительное ограничение, связанное с относительно низкой восстановительной способностью данных жидких сплавов и их неспособностью восстановить из водных и неводных растворов такие металлоиды как углерод, кремний, германий, олово, висмут, сурьму, которые являются необходимыми для создания высокопроизводительных анодных материалов с купированным эффектом анодного расширения для натрий-ионных и литий-ионных аккумуляторов, или же такие металлы как тантал, ниобий и гадолиний, наночастицы которых перспективны в контексте биомедицинского применения [5].

На фоне галлиевых жидких металлов недооцененным в химии материалов остается жидкий эвтектический натриево-калиевый сплав NaK-78, который помимо общей металличности свойств и жидкого агрегатного состояния обладает очень мощным восстановительным потенциалом (E°(Na) = − 2,71 В; E°(K) = − 2,931 В) [5]. Более того, в последние годы появился ряд новых синтетических подходов с применением NaK-78 в качестве реагента для создания мезопористых углерода, кремния и германия из неводных растворов соответствующих галогенидов, для создания квантовых точек, а также для функционализации различных материалов, в том числе графена [5-8].

Целью данного исследования является разработка нового универсального синтетического подхода к синтезу металлоидных материалов с использованием неводных эмульсий жидкого NaK-78 в качестве восстановительного реагента. В работе представлен новый подход к синтезу и дизайну пористых микроматериалов на основе германия, кремния, углерода, олова, висмута и сурьмы, а также их композитов. Метод основан на восстановлении хлоридов высшей валентности вышеперечисленных элементов. Полученные образцы металлоидов и композитов проанализированы набором высокоточных физических методов исследования. Сканирующей электронной микроскопией (прибор Tescan Vega 3, SE детектор) исследована морфология образцов, определены средние размеры микрочастиц и их размерное распределение. Энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (детектор Oxford X-act) установлен элементный состав и распределение элементов в микрочастицах образца. Рентгенофазовым анализом (прибор Bruker D2 Phaser) установлен качественный и полуколичественный фазовый состав синтезированных порошков, их степень кристалличности и размеры кристаллитов. Методом исследования сорбции-десорбции азота по теории БЭТ (прибор Quantachrome Nova 1200e) установлена удельная площадь поверхности образцов.

Исследовано влияние различных растворителей (1,2-диметоксиэтан, тетрагидрофуран, м-ксилол, о-ксилол, н-гексан), стабилизаторов эмульсии (минеральное масло, полидиметилсилоксан) и концентрационных режимов на параметры синтеза, выход продукта, кристалличность и морфологию образцов. Установлено преобладание микроразмерной фракции (средний размер порядка 10 мкм) в большинстве синтезов. Тип применяемого растворителя определяет возможность протекания синтетической реакции и в ряде случаев является критически важным. Тип используемого прекурсора (хлорида металлоида) определяет морфологию синтезируемого образца (микросферы, микропластины, пены и т.п.), в то время как растворитель незначительно влияет на данный параметр. Полученные материалы обладают полой морфологией и пористым строением, что делает их перспективными для применения в анодах для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [9]. Сборка натриевых аккумуляторов и их тестирование с предложенными материалами с целью комплексной оценки энергоэффективности и стабильности является следующим этапом настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Приоритет 2030».

Литература

1. Q. Wang, Y. Yu, J. Liu, *Adv. Eng. Mater.* 2018, **20**, 5, 1700781.
2. J. Yan, Y. Lu, G. Chen, M. Yang, Z. Gu, *Chem. Soc. Rev.* 2018, **47**, 2518.
3. S. Zhang, Y. Liu, Q. Fan, C. Zhang, T. Zhou, K. Kalantar-Zadeh, Z. Guo, *Energy Environ. Sci.* 2021, **14**, 4177.
4. A. S. Falchevskaya, A. Y. Prilepskii, S. A. Tsvetikova, E. I. Koshel, V. V. Vinogradov, *Chem. Mater.* 2021, **33**, 5, 1571.
5. S. S. Leonchuk, A. S. Falchevskaya, V. Nikolaev, V. V. Vinogradov, *J. Mater. Chem. A* 2022, **10**, 22955.
6. F. Dai, J. Zai, R. Yi, M. L. Gordin, H. Sohn, S. Chen, D. Wang, *Nat. Commun.* 2014, **5**, 3605, 1.
7. D. Tang, S. Hu, F. Dai, R. Yi, M. L. Gordin, S. Chen, J. Song, D. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, **8**, 11, 6779.
8. D. Tang, H. Yu, J. Zhao, W. Liu, W. Zhang, S. Miao, Z.-A. Qiao, J. Song, Z. Zhao, *J. Colloid Interface Sci*. 2020, **561**, 494.
9. W. Xiao, J. Zhou, L. Yu, D. Wang, X. W. Lou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2016, **55**, 128, 7553.

СИНТЕЗ, АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-АМИНОПИРАЗОЛО[3,4-*B*]ПИРИДИН-6-ОНОВ

Любкина Е.Ю.[1], *Шувалов В.Ю.*[2], *Фисюк А.С.*[1,2]

[1]*ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия*
[2]*ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия*

Недавно нами было показано, что 3-амино-4-арилпиридин-2-оны являются хорошими антиоксидантами, обладают люминесцентными свойствами и могут быть использованы как люминесцентные красители для иммуноферментного анализа [1,2], а также служат исходными соединения для получения бензо[*c*][1,7]нафтиридин-4(3*H*)-онов, которые используются для гистологического окрашивания криосрезов кожи.

Нами разработан новый трехстадийный метод синтеза производных 3-амино-4-арилпиридин-2-онов, конденсированных с гетероциклом – 5-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридин-6-онов **5**, изучены их фотофизические и антиоксидантные свойства (Рис. 1). В докладе рассмотрены основные закономерности протекания этого процесса, а также показано, что полученные соединения обладают сопоставимой с аскорбиновой кислотой антиоксидантной активностью и являются эффективными люминофорами с максимумами флуоресценции в диапазоне 427–434 нм. Планируется изучить возможность использования полученных соединений в качестве люминесцентных клеточных зондов на активные формы кислорода.

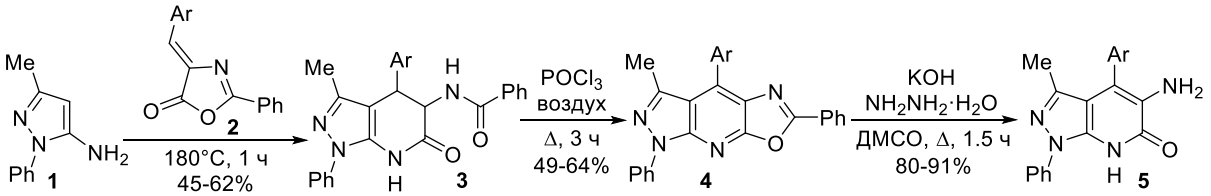


Рис. 1. Общая схема синтеза 5-аминопиразоло[3,4-*b*]пиридин-6-онов **5**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00356)

Литература

1. A. L. Shatsauskas, Y.V. Shatalin, V.S.Shubina, S.A. Chernenko, A.S. Kostyuchenko, A.S. Fisyuk. *Dyes and Pigments*, 2022, **204**, 110388.
2. A. Shatsauskas, Yu. Shatalin, V. Shubina, Y. Zablodtskii, S. Chernenko, A. Samsonenko, A. Kostyuchenko, A. Fisyuk, *Dyes and Pigments* 2021, **187**, 109072.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ γ-Al_2O_3 ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСТАНОВКАХ ПО СЖИГАНИЮ ОТХОДОВ

Люлюкин А.П. [1,2], *Дубинин Ю.В.* [1], *Кукушкин Р.Г.* [1], *Яковлев В.А.* [1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Постоянный рост энергопотребления в условиях увеличения цен на все виды традиционных топливных ресурсов делает привлекательным вовлечение ранее не использовавшихся низкосортных топлив, включая техногенные органические отходы в топливно-энергетический баланс. Ключевым фактором использования низкосортных топлив является необходимость обеспечения экологической безопасности процесса.

При слоевом или факельном сжигании топлив (температура процесса 1200-1600 °C) заметным недостатком технологий является значительное загрязнение атмосферы вредными выбросами (NO_x, SO_x, CO, бензпирены), существенно превышающими санитарные нормы. Использование технологии сжигания в кипящем слое инертного материала позволяет снизить температуру ведения процесса до 800-1000 °C, однако уровень загрязнения атмосферы вредными веществами остается высоким [1].

В Институте катализа СО РАН разработана инновационная технология сжигания различных топлив и отходов в кипящем слое катализатора [2]. Данная технология позволяет в значительной мере ликвидировать недостатки традиционных способов сжигания. Технология основана на использовании кипящего слоя частиц катализатора с совмещением тепловыделения и теплоотвода в едином псевдоожиженном слое при соотношении воздуха и топлива, близком к стехиометрическому [3].

Одним из недостатков данного способа является значительное истирание и унос дорогостоящего катализатора в процессе его эксплуатации в кипящем слое. Для уменьшения потерь и увеличения экономической привлекательности технологии необходимо создание упрочненных носителей или катализаторов.

Таким образом, цель работы – разработка упрочненного носителя на основе γ-Al_2O_3, удовлетворяющего требованиям, предъявляемый к материалам, использующимся в процессах с кипящим слоем, путём введения в его состав оксида магния.

В работе показаны результаты синтеза и исследования упрочненных носителей, полученных при варьировании предшественника, содержащего магний и условий приготовления материала. Показано, что модификация исходного γ-Al_2O_3 2-10 % MgO приводит к увеличению прочности сферических гранул по обоим рассматриваемым показателям и имеет почти линейную зависимость (Рис. 1, Рис. 2). Определена оптимальная загрузка магния, обеспечивающая минимальный износ катализатора глубокого окисления (КГО) в процессе эксплуатации. Обнаружена собственная каталитическая активность системы MgO/γ-Al_2O_3 в процессе окисления CO, которая может помочь интенсифицировать процесс горения в кипящем слое.

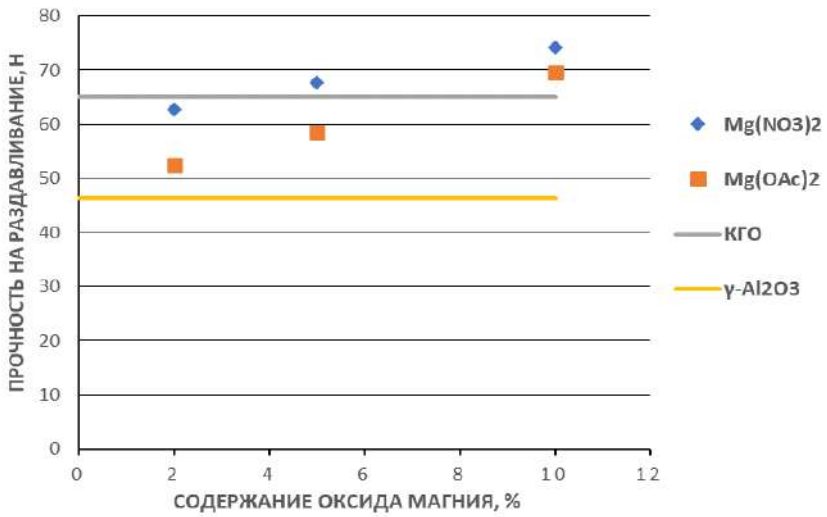


Рис. 1. Результаты исследования прочности на раздавливание

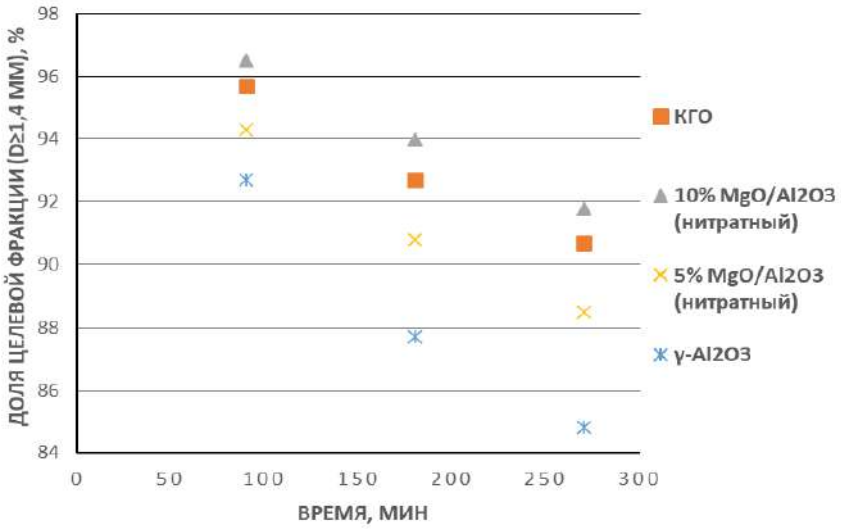


Рис. 2. Результаты исследования прочности методом истирания

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-30032).

Литература

1. Simonov A.D., Fedorov I.A., Dubinin Y.V., Yazikov N.A., Yakovlev V.A., Parmon V.N. Catalytic thermal systems for industrial heating Catalytic Heat-Generating Units for Industrial Heating. Catalysis in Industry 2013. Vol. 5, P. 42-49.
2. Патент 826798 СССР. Боресков Г.К., Левицкий Э.А. Способ сжигания топлив. Опубл. 30.05.1983. [Patent 826798 USSR. Boreskov G.K., Levitskij E.A. Method of fuels combustion. Publ. Date 30.05.1983 (In Russ.)]
3. Boreskov G.K. Heterogeneous Catalysis: Nova Biomedical, 2004. 236 p.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

Минзагирова А.М.[1,2], *Борисова Ю.Ю.*[1], *Галиханов М.Ф.*[2], *Якубов М.Р.* [1], *Борисов Д.Н.*[1]

[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, ул. Академика Арбузова, 8, г. Казань, Россия*
[2]*ФГБОУ ВО «КНИТУ», 420015, ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, Россия*

Полиуретаны (ПУ) нашли широкое применение в промышленности благодаря широкому диапазону эксплуатационных характеристик. Использование для ПУ недорогих наполнителей, таких как нефтяные асфальтены, будут способствовать не только удешевлению ПУ материалов, но также придадут им окраску и другие специфические свойства.

Одним из основных факторов, определяющим свойства материала, является характер взаимодействия с наполнителем. Инертные наполнители не участвуют в реакциях отверждения полиуретана. При наличии на поверхности наполнителя функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, аминогрупп и т.п.), активных по отношению к изоцианатным, происходит дополнительное ковалентное связывание, что будет способствовать лучшей адгезии с матрицей полимера.

Нами были исследованы ПУ материалы, полученные на основе полиэтиленбутиленгликольадипината ОМА-1950 с М=1950 г/моль и толуилендиизоцианата ТДИ (1:1,6, отвердитель УП 606), а также форполимера СКУ ПФЛ-100 (отвердитель МОКА) методом горячего отверждения при температуре 120°С в течение 24 часов. В качестве наполнителей в ПУ вводились асфальтены А, выделенные из нефти Ашальчинского месторождения и их модифицированные производные. Взаимодействием асфальтенов с малеиновым ангидридом (МА) были получены асфальтены АМА с карбоксильными группами [1]. Аминопроизводные асфальтенов АА были получены первоначальным воздействием азотной кислоты и последующим восстановлением нитрогрупп до аминогрупп по методике, описанной в работе [2]. АТДИ получали по реакции асфальтенов с ТДИ по методике аналогичной с МА. В ИК-спектрах модифицированных асфальтенов (рис. 1а), присутствуют полосы поглощения 1782 см$^{-1}$ (С=О) карбоксильной и 1225 см$^{-1}$ (С-О) групп продукта АМА; полосы поглощения 2267 см$^{-1}$ изоцианатной и полиуретановой групп – 1708 см$^{-1}$ (С=О), 1509 см$^{-1}$ и 3409 см$^{-1}$ (N-H) - продукта АТДИ. На рисунке 1б представлено распределение частиц наполнителя в отвержденном СКУ ПФЛ-100 (фотография материалов на просвет): однородное распределение для АМА, менее однородное для АТДИ и неоднородное для АА. Это свидетельствует о том, что АМА проявляет компатибилизирующие свойства при синтезе полиуретана.

Для ПУ материалов и его композитов изучали стойкость к термоокислительной деструкции при 200°С в течение 20 часов. ИК-спектры СКУ ПФЛ-100 с 2.5 % масс. АМА до и после 20 часов термоокислительного воздействия представлены на рисунке 1в. Введение наполнителей не оказывало влияния на термические свойства ПУ материалов. Деструкция ПУ с ароматическими сегментами первоначально приводит к образованию хиноидных структур [3] и окрашиванию материала (рис. 1г), что в начале процесса играет ингибирующую роль. В целом, термоокислительная деструкция ПУ материалов приводила к разрушению полиуретановых связей и образованию гидропероксидов - увеличение полосы 3425 см$^{-1}$ на ИК-спектрах ПУ с 2.5 % масс. АМА (рис. 1 в).

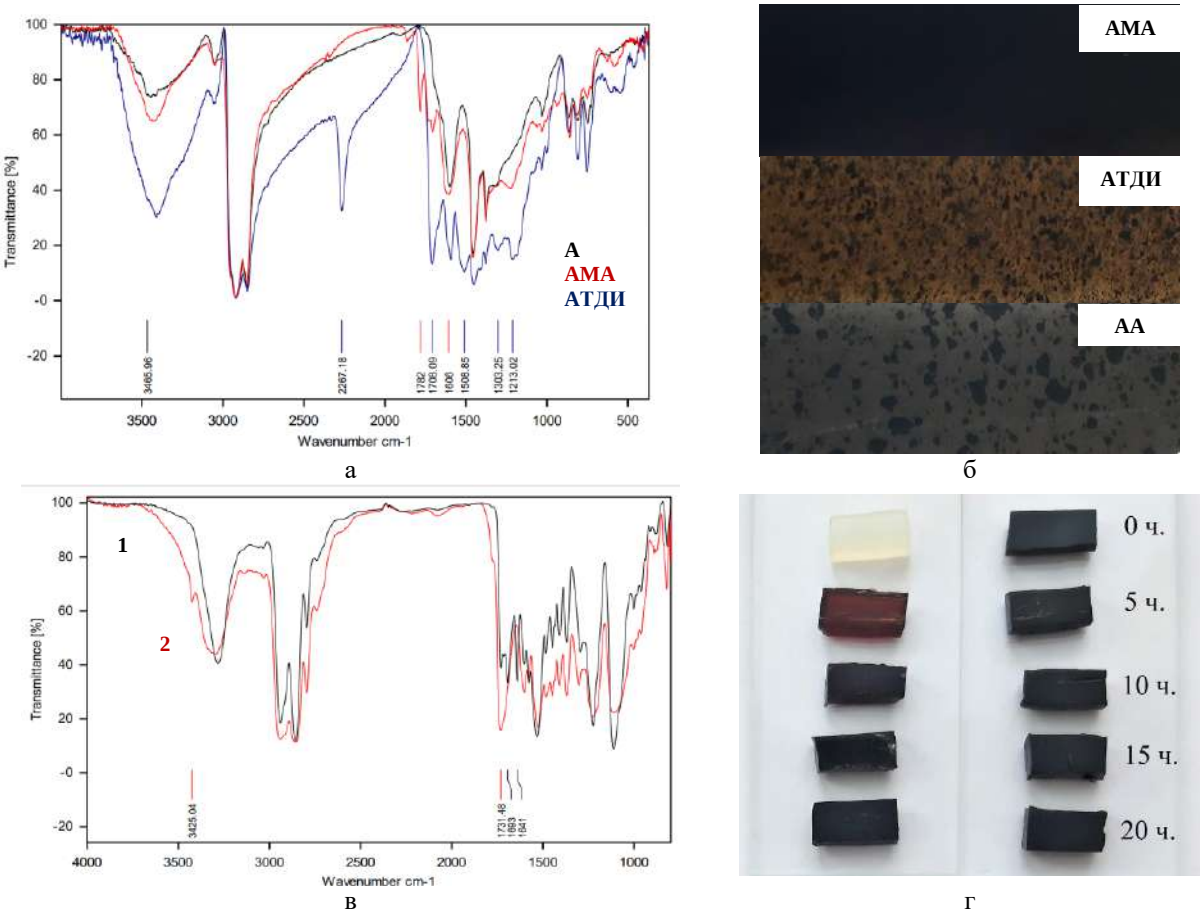


Рис. 1. ИК-спектры асфальтенов (а); распределение 2.5% масс. наполнителя в ПУ (б); ИК-спектры ПУ с 2.5% масс. АМА до (1) и после (2) термовоздействия (в); ПУ материалы до и после термовоздействия (г).

Введение наполнителей приводит к образованию дефектов в сетчатой структуре ПУ, что сопровождается падением механических характеристик материала (прочность на растяжение – **TS** и относительное удлинение - ***ε***). Материалы, наполненные АМА демонстрируют лучшую адгезию, что отражается на характеристиках механических свойств, которые изменяются в меньшей степени (табл.1).

Табл. 1. - Механические свойства ПУ и ПУ композитов с наполнителями.

Образец	**TS, МПа**	***ε*, %**	**Образец**	**TS, МПа**	***ε*, %**
СКУ ПФЛ-100			**ОМА 1950**		
без наполнителя	45.7	580	без наполнителя	35.5	1000
2.5% масс. А	29.7	377	2.5% масс. А	25.8	910
2.5% масс. АА	16.2	271	5.0% масс. А	20.4	876
2.5% масс. АТДИ	15.9	230	2.5% масс. АМА	26.3	952
2.5 % масс. АМА	25.3	372	5.0% масс. АМА	22.0	920

Литература

1. A. I. Ismai, A. M. Atta, M. El-Newehy, M. E. El-Hefnawy, *Polymers* 2020, **12**(6), 1273.
2. O. A. Nagornova. L. E. Foss, K. V. Shabalin, L. I., Musin, D. N. Borisov, M. R. Yakubov, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 2021, **57**(5), 758.
3. С. В. Нестеров, И. Н. Бакирова, Я. Д. Самуилов, *Вестник Казанского технологического университета* 2011, **14**, 10.

ПОРИСТЫЕ СПЛАВЫ Ni-Pt КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И КОМПОЗИТОВ

Попов А.А.[1], *Варыгин А.Д.*[1,2], *Бауман Ю.И.*[3], *Афонникова С.Д.*[3], *Плюснин П.Е.*[1], *Шубин Ю.В.*[1], *Мишаков И.В.*[3]

[1]*ИНХ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*
[3]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Создание композитов на основе углеродных наноматериалов (УНМ) вызывает большой интерес в связи с постоянным расширением их практического применения. В частности, большое внимание исследователей направлено на разработку композитов металл-углерод (М/УНМ), которые могут найти применение в различных каталитических и адсорбционных процессах. Благородные металлы, в частности Pt, часто используются в качестве активного компонента в композитных катализаторах электрохимических процессов. В настоящее время актуальным направлением представляется получение композитных катализаторов, в составе которых дорогостоящие металлы частично или полностью замещены более дешевыми аналогами (Co, Ni и др.). При этом усилия исследователей направлены на то, чтобы каталитические свойства получаемых материалов сохранялись или улучшались при замещении благородных металлов. Также важными аспектами для синтеза композитов M_1-M_2/УНМ являются дисперсность активных частиц, их равномерность распределения в углеродной матрице, а также структурные свойства и морфология самого УНМ.

В качестве перспективного подхода к получению M_1-M_2/УНМ композитов можно предложить способ, основанный на явлении углеродной эрозии (УЭ) сплавов. УЭ является начальной стадией реакции разложения углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. В ходе этого процесса происходит самопроизвольный распад (диспергирование) исходного сплава под действием углеродсодержащей атмосферы, сопровождающийся появлением частиц активного металла, на поверхности которых происходит дальнейший рост углерода в виде углеродных нановолокон (УНВ). В результате диспергирования сплава образуется множество близких по размеру активных частиц, непосредственно встроенных в структуру растущих УНВ. Закрепленные таким образом частицы механически разделяются, что делает их устойчивыми к миграции и спеканию. Важным преимуществом УНВ-содержащих композитов является стабилизация частиц сплава M_1-M_2 в металлическом состоянии за счет тесного контакта с углеродными нитями, что предотвращает дезактивацию такого катализатора в результате химической модификации (например, окисления). Массовое содержание металлов в композитном продукте реакции можно регулировать, изменяя время воздействия реакционной углеводородсодержащей реакционной смеси на сплавной катализатор.

В докладе будут представлены синтез и характеризация пористых сплавов Ni-Pt, которые далее были использованы для получения композитов Ni-Pt/УНВ. Никель был выбран в качестве металла, способного активно подвергаться действию УЭ. Платина является активным компонентом катализаторов электрохимических процессов. Получение сплавов этих металлов позволяет сочетать их свойства для практических приложений. Сплавы Ni-Pt получали при помощи термолиза специально приготовленных предшественников, представляющих собой микрогетерогенные смеси

амминокомплексов никеля и платины. Синтезированные сплавы использовали в качестве катализаторов реакции разложения этилена. Исследована активность сплавов Ni-Pt в зависимости от их состава в данной реакции. Полученные данные были использованы для подбора условий синтеза композитов Ni-Pt/УНВ, содержащих 20 мас.% металлов. Синтезированные композиты представляют собой 100–150 нм частицы сплавов Ni-Pt, закрепленные в массиве углеродных нановолокон (рис. 1). Показано, что полученные композиты проявляют повышенную по сравнению с коммерческим образом сравнения Pt/Vulcan активность в реакции электрохимического выделения водорода.

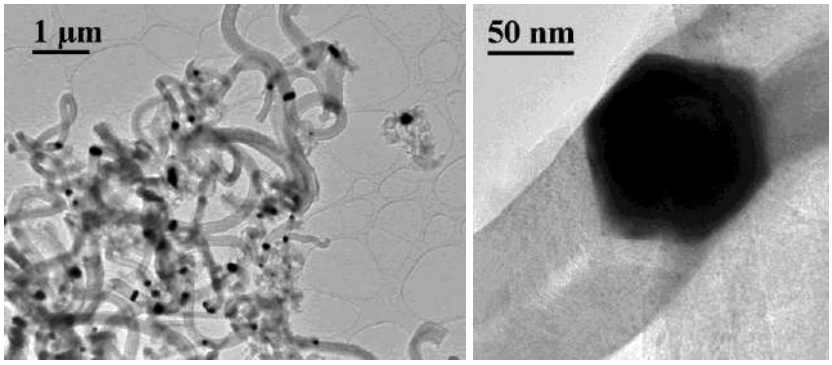


Рис. 1. ПЭМ-изображения частиц сплава Ni-Pt (50 ат.% Pt), закрепленных в объеме УНВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-13-00414).

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Потылицына А.Р., Бауман Ю.И., Мишаков И.В.,
Нецкина О.В., Озерова А.М., Липатникова И.Л., Тайбан Е.С., Ведягин А.А.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Изучение углеродных наноматериалов (УНМ) – одно из самых перспективных направлений в катализе и материаловедении. В последнее время интерес к данной области научных исследований только растет. Это обусловлено набором уникальных физико-химических свойств УНМ таких, как высокая прочность, большая удельная поверхность и пористость, инертность, хорошая электро- и теплопроводность. Также большим преимуществом данных структур перед другими функциональными материалами является возможность варьирования перечисленных параметров в широком диапазоне, что в свою очередь сказывается на их практическом применение. К настоящему времени, на основе УНМ уже разработаны композиционные материалы (смазки, бетонные изделия, полимеры и т.д.), сорбенты, катализаторы и носители [1-3].

Еще больший интерес представляют функционализированные углеродные наноматериалы (Ф-УНМ). Как правило в большинстве случаев поверхность УНМ модифицируют атомами азота, кислорода, бора, фосфора или хлора. Они обладают рядом преимуществ перед углеродными материалами, не содержащими на своей поверхности гетероатомы. Использование таких материалов в качестве носителей повышает дисперсность нанесенных катализаторов за счет сильного электронного взаимодействия и увеличения адгезии. Как следствие, повышается активность, производительность и селективность нанесенных систем. Поэтому Ф-УНМ представляются перспективной заменой традиционных носителей катализаторов в таких процессах, как гидродехлорирование. Другим перспективным направлением является использование функционализированных углеродных наноматериалов в качестве адсорбентов токсичных отходов из водных сред. Особая пористая структура и большая удельная поверхность позволяет небольшим молекулам-загрязнителям прочно адсорбироваться в углеродных материалах. Таким образом можно проводить очистку сточных вод, например, от хлорсодержащей органики.

Функционализацию УНМ можно осуществлять двумя способами: непосредственное разложение N/Cl/O-содержащих субстратов с образованием Ф-УНМ (one-pot synthesis) и постобработка необходимым модифицирующим агентом (постфункционализация). В данной работе был выбран первый подход, так как он является менее трудоёмким и позволяет ввести большее количество гетероатомов. В то же время выбранный способ позволяет утилизировать токсичные хлорсодержащие отходы, что является важной экологической проблемой. В данной работе функционализированные углеродные наноматериалы были получены в результате совместного каталитического разложения алифатических хлорзамещенных углеводородов (C_2HCl_3) и азотсодержащего субстрата (CH_3CN) на самоорганизующихся Ni-M сплавах [4].

Наличие хлора в молекуле субстрата определяет не только элементный состав получаемого продукта, но также его уникальное сегментированное строение [5]. Периодический процесс хлорирования/дехлорирования поверхности катализатора обуславливает импульсный режим роста углеродных нитей с ярко выраженным

сегментированным строением (рис. 1). Благодаря рыхлому характеру упаковки графита, полученные углеродные нановолокна характеризуются высокими текстурными показателями ($S_{уд}$ до 400 м^2/г и $V_{пор}$ до 1 см^3/г).

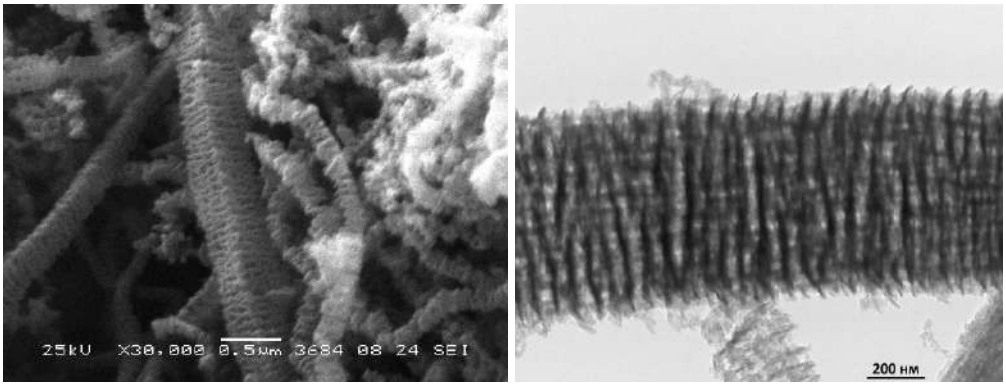


Рис.1. Снимки сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии углеродных нановолокон с сегментированным строением

В докладе будут обсуждены результаты физико-химических методов анализа (КР-спектроскопия, РФЭС, РАМАН, ПЭМ, СЭМ) и текстурные характеристики углеродных продуктов. Будет проведена оценка перспектив использования полученных модифицированных образцов в качестве адсорбентов 1,2-дихлорбензола (ДХБ) из водной среды. Также будут представлены результаты по применению УНМ и Ф-УНМ образцов в качестве носителей палладиевых катализаторов гидродехлорирования ДХБ. Будет показано влияние наличия азота и хлора в структуре углеродного носителя на активность нанесенных катализаторов в модельной реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00406).

Литература

1. V. A. Likholobov, V. B. Fenelonov, L. G. Okkel et al., *React. Kinet. Catal*. 1995, **54, 2**, 381–411. 44.
2. Г. А. Коваленко, О. В. Комова, Т. В. Чуенко и др., *Кинетика и катализ* 2007, **48, 5**, 800-807.
3. В.А. Лихолобов, *Соросовский образовательный журнал*, 1997, **5**, 35–42.
4. Р.А. Буянов, А.Д. Афанасьев, В.В. Чесноков, *Кинетика и катализ* 1978, **19, 4**, 1072–1075.
5. Ю.И. Бауман, А.С. Лысакова, А.В. Руднев и др., *Российские нанотехнологии* 2014, **9,** 7–8, 31–35.

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ $LaCeO_x$

Путаненко П.К., Дорофеева Н.В., Харламова Т.С., Грабченко М.В., Водянкина О.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

Процесс получения синтез-газа путем углекислотной конверсии метана (УКМ) представляет интерес как с экологической точки зрения, поскольку перерабатываемые CH_4 и CO_2 вносят наибольший вклад в парниковый эффект, так и с точки зрения ресурсосберегающих технологий, ведь оба газа являются компонентами биотоплива и, следовательно, относятся к возобновляемым ресурсам. Эффективными катализаторами УКМ являются никелевые катализаторы, однако они склоны дезактивироваться по причине сильного закоксовывания, что приводит к быстрому падению активности [1, 2]. Для решения данной проблемы активный компонент наносят на различные носители, которые обеспечивают его дисперсность за счет сильного взаимодействия металл-носитель или способствуют активации CO_2. Так, использование носителей осно́вной природы, и применение модификаторов оказывают положительное влияние на стабилизацию частиц Ni, уменьшение количества продуктов углеотложения. В данной работе проведен сравнительный анализ структурных и каталитических характеристик катализаторов $NiCu/LaCeO_x$ с разными соотношениями La:Ce и содержанием добавок модификатора Cu, а также изучена устойчивость полученных систем к закоксовыванию.

Носители $LaCeO_x$ с различным мольным соотношением La:Ce (1:1 и 12:1) были получены цитратным методом. Катализаторы, содержащие 10 мас.% никеля, $Ni/LaCeO_x$ и $NiCu/LaCeO_x$ с добавками Cu (0,2 и 3 мас.%) были приготовлены методом пропитки по влагоемкости растворами нитратов Ni и Cu. Физико-химические свойства катализаторов были изучены с помощью комплекса методов анализа: низкотемпературной адсорбции азота, РФлА, РФА, ТПВ-H_2, ТПД-CO_2. Каталитические свойства исследовали в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора с онлайн-анализом реакционной смеси в диапазоне 400-800 °С при соотношении реагентов $CH_4/CO_2/N_2$ = 14/14/72. Тесты на стабильность проводили в течение 6 ч при температуре 650 °С, после чего оценивали количество накопленного углерода методом ТГА.

Согласно данным РФА, природа предшественника активного компонента определяется соотношением La:Ce в составе носителя. Соотношение La:Ce = 1:1 способствует образованию оксида NiO, в то время как при соотношении La:Ce = 12:1 образуется сложная смесь никелатов лантана, в том числе и медьсодержащих. Температурный диапазон формирования частиц Ni^0 из соединений-предшественников также зависит от природы носителя, однако вводимая добавка меди способствует снижению температуры восстановления ионов Ni^{n+}. Данный эффект явно выражен для восстановления частиц NiO: температура восстановления уменьшается на 40°С по мере увеличения содержания Cu. Частицы Ni^0 с меньшим размером ОКР наблюдаются после восстановительной обработки образцов $NiCu/LaCeO_x$(12:1), что связано с наиболее равномерным распределением ионов Ni^{n+} в поверхностных слоях.

Методом ТПД-CO_2 установлена значительная разница в силе и количестве основных центров катализаторов при изменении соотношения La:Ce. С увеличением содержания La в составе носителя увеличивается как сила основных центров, так и их концентрация, что определяется свойствами оксида La_2O_3. Однако, в присутствии неболь-

шого количества Ce десорбция CO_2 наблюдается при более высоких температурах по сравнению с La_2O_3.

При исследовании каталитических свойств были получены зависимости конверсий метана и углекислого газа, а также соотношение H_2/CO от температуры и от времени реакции (рис. 1). Показано, что для катализаторов серии $NiCu/LaCeO_x$ (1:1) конверсии CO_2 и CH_4 снижаются на 5-6 отн.% в течение 6 ч, в то время как для $NiCu/LaCeO_x$ (12:1) убыль конверсии реагентов не превышает 1,5 % за то же время испытаний. Следует отметить, что добавка Cu в образцах $NiCu/LaCeO_x$ (12:1) способствует формированию частиц Ni^0 и, таким образом, достижению максимальных конверсий в течение первого часа работы. Для $Ni/LaCeO_x$ (12:1) формирование активной поверхности происходит под действием реакционной среды, вследствие чего наблюдается увеличение конверсии CO_2 и CH_4 на 12 отн. % в течение 6 ч.

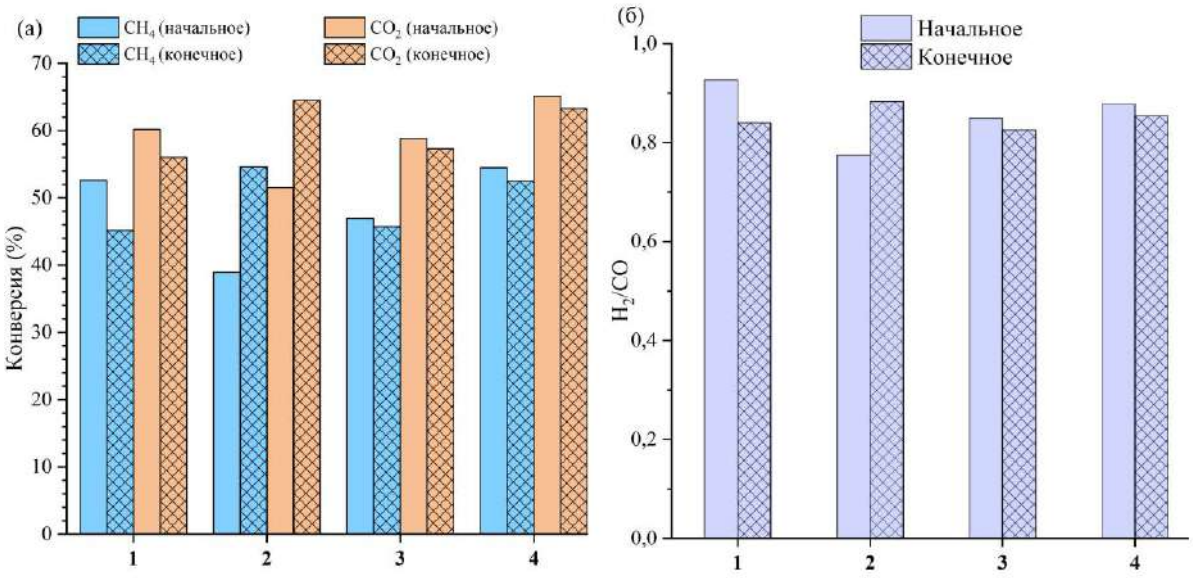


Рис. 1. Каталитические характеристики катализаторов в реакции УКМ при 650 °С: (а) — конверсии CH_4 и CO_2 через 0,5 ч (начальные) и 6 ч (конечные), (б) — соотношение H_2/CO. 1 – NiCu(0)/LaCeOx (1:1), 2 - NiCu(0)/LaCeOx (12:1), 3 - NiCu(1)/LaCeOx (12:1), 4 - NiCu(20)/LaCeOx (12:1)

Для отработанных катализаторов серии $NiCu/LaCeO_x$ (1:1) по данным ТГА наблюдается бóльшее количество продуктов углеотложения по сравнению с серией $NiCu/LaCeO_x$ (12:1). Также для катализаторов на носителе с большим количеством основных центров, $LaCeO_x$ (12:1), в процессе реакции накапливаются оксикарбонаты. Влияние носителя и добавки меди на образование и природу продуктов углеотложения будет рассмотрено в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-30026.

Литература

1. N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush et al. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017, **82**, 2570.
2. M.A. Salaev, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina, *Int. J. Hydrog. Energy* 2022, **47**, 4489.

СИНТЕЗ 4*H*-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛОВ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Самсоненко А.Л.[1,2], *Костюченко А.С.*[1,2], *Фисюк А.С.* [1,2]

[1]*ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия*
[2]*ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия*

Гетероциклические соединения, содержащие в своей структуре 4*H*-тиено[3,2-*b*] пиррольный фрагмент, находят широкое применение в качестве строительных блоков в синтезе TADF излучателей, а так же мощных селективных модуляторов рецепторов эстрогена [1-2].

Ранее нами был предложен новый метод синтеза конденсированных производных тиено[3,2-*b*]пиррола на основе метил-4-азидо- и 4-амино-5-арилтиофен-2-карбоксилатов и изучены их оптические свойства (Рисунок 1) [3]. Было показано, что увеличение системы сопряжения от **2a,b** к более сложным системам **2c-f** смещает максимумы длин волн спектров поглощения и флуоресценции в красную область. Данные, обобщенные в таблице 1, указывают на последовательное падение квантового выхода флуоресценции при снижении электронодонорных свойств конденсированной системы **2c** (0,76) > **2d** (0,21) > **2e** (0,17) > **2f** (0,05). По-видимому, наблюдается эффект переноса заряда с донора (конденсированного 4*H*-тиено[3,2-*b*] пиррола) на акцептор (CO_2Me). Соединение **2c** является эффективным люминофором, излучающим свет в области 425 нм с квантовым выходом люминесценции 0,76.

Таблица 1. Оптические свойства 4*H*-тиено[3,2-*b*] пирролов **2a-f**

Соед-е	UV-VIS			Фотолюминесценция			
	$^{max}\lambda_{abs}$ [нм]	E_g [эВ]	Молярный коэфф. экстинкции $^{max}\lambda_{abs}$, •10^3	λ_{ex} [нм]	$^{max}\lambda_{em}$ [нм]	Сдвиг Стокса [нм]	Квантовый выход Φ_{fl}[a]
2a	259; 266; 326	3.23	23,9 (λ=326 nm)	325; 330	398	72	0.03
2b	241; 269; 329;	3.34	30,7 (λ=340 nm)	330; 340	395	55	0.03
2c	340	3.06	27,9 (λ=376 nm)	350; 360	425	49	0.76
2d	244; 293; 376	3.08	36,3 (λ=383 nm)	308; 354	432	49	0.21
2e	233; 269; 308; 383	3.25	37,0 (λ=368 nm)	340; 350	400	32	0.17
2f	250; 302; 354;368	3.35	40,0 (λ=301 nm)	330; 340	398	46	0.05

[a] Квантовый выход определен относительно стандарта (сульфат хинина в 0,5 М H_2SO_4 (Фf=0,546). Спектры записаны в 1,2-дихлорэтане (С= 10^{-6} моль/л)

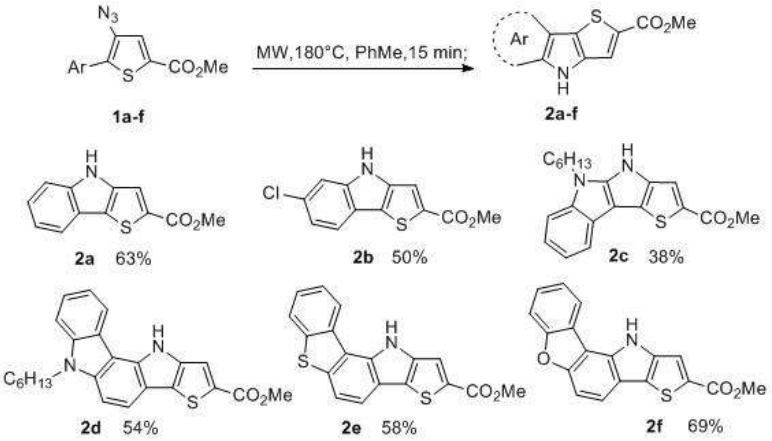


Рис. 1. Синтез 4*H*-тиено[3,2-*b*] пирролов **2a-f**

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №20-73-10043).

Литература

1. R. K. Konidena, K. H. Lee, J. Y. Lee, W. P. Hong, *Asian J. Chem.* 2019, **13**, 2251.
2. L. H. Werner, D. C. Schroeder, Jr S. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **7**, 1675.
3. A. L. Samsonenko, A. S. Kostyuchenko, T. Yu. Zheleznova, V. Yu. Shuvalov, I. S. Vlasov, A.S. Fisyuk, *Synthesis* 2022, **14**, 3227.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ДЕЛАФОССИТ ИЛИ КРЕДНЕРИТ

Свинцицкий Д.А., Соковиков Н.А., Метальникова В.М., Черепанова С.В., Славинская Е.М. Боронин А.И.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Смешанные оксиды со структурой делафоссит- или креднерит- типа представляют собой класс перспективных материалов для применения в области гетерогенного катализа, включая электро-, био- и фотокаталитические приложения[1-4]. Состав таких оксидов описывается брутто-формулой ABO_2, A = Ag^{1+} или Cu^{1+}, где B – трехвалентный катион переходного металла (например, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}) или комбинация катионов (например, $Cu^{2+}_{0.5}/Mn^{4+}_{0.5}$). Потенциал применения обсуждаемых материалов в области окислительного катализа обусловлен: (1) присутствием в их составе однозарядных ионов Cu^{1+} или Ag^{1+}, способных к активации молекулы O_2[5]; (2) развитой дефектной структурой[6], обеспечивающей дополнительные активные центры; (3) возможностью оптимизации окислительно-восстановительных свойств путем подбора катиона B и/или допирования.

В работе проводится обобщение и сопоставление результатов исследования физико-химических и каталитических свойств различных смешанных оксидов со структурой делафоссит- ($AgMnO_2$, $AgNiO_2$, Ag_2CuMnO_4) или креднерит- ($AgFeO_2$, $AgCuO_2$, $CuMnO_2$) типа. Такие материалы с развитой удельной поверхностью были приготовлены методами со-осаждения или гидротермального синтеза в щелочной среде. В зависимости от природы катиона B и/или условий приготовления свойства смешанных оксидов, такие как дефектная структура, термическая стабильность,реакционная способность кислорода, а также электронное состояние катиона A, могут быть оптимизированы с целью дальнейшего применения для различных каталитических приложений. Для обсуждаемых материалов характерно присутствие катионных вакансий, а также дефектов упаковки, связанных с их слоистой структурой (формирование политипов 2H или 3R). На примере оксида $AgFeO_2$ показано, что наличие дефектов упаковки (микродвойникование) способствует повышенной удельной каталитической активности частиц в реакции окисления CO[6]. Присутствие катионных вакансий способствует стабилизации активного кислорода в виде ассоциированных форм, что обеспечивает способность рассматриваемых оксидов осуществлять процессы селективного окисления. Термическая стабильность смешанных оксидов $AgBO_2$ при варьировании природы катиона B^{3+} повышается в следующем ряду: $Ni^{3+} \approx Cu^{3+} < Cu^{2+}_{0.5}Mn^{4+}_{0.5} < Fe^{3+} < Mn^{3+}$. Такое расположение в ряду хорошо согласуется с реакционной способностью кислорода в составе рассматриваемых смешанных оксидов, для которых, в случае B=Ni^{3+} или Cu^{3+}, наблюдается повышенная окислительная активность уже при комнатной температуре. Электронное состояние серебра на поверхности оксидов $AgBO_2$ также определяется природой катиона B и может соответствовать: (1) глубоко окисленным формам $Ag^{(1+\delta)+}$ (для $AgCuO_2$); (2) слабо окисленным формам $Ag^{(1-\delta)+}$ (для $AgNiO_2$); (3) классическому состоянию Ag^{1+} (для Ag_2CuMnO_4, $AgFeO_2$ and $AgMnO_2$). На примере $AgMnO_2$ показано, что уменьшение содержания серебра ($Ag_{0.85}MnO_2$) приводит к стабилизации дополнительных форм глубоко окисленного серебра, что способствует повышению низкотемпературной активности. На ***Рис.1*** представлено сопоставление удельной каталитической активности в реакции окисления CO изученных смешанных оксидов со

структурой делафоссит- или креднерит- типа. Оксиды $AgMnO_2$ и $CuMnO_2$ характеризовались близкой величиной активности при комнатной температуре, тогда как при более низких температурах образец $CuMnO_2$ демонстрировал более высокую эффективность.

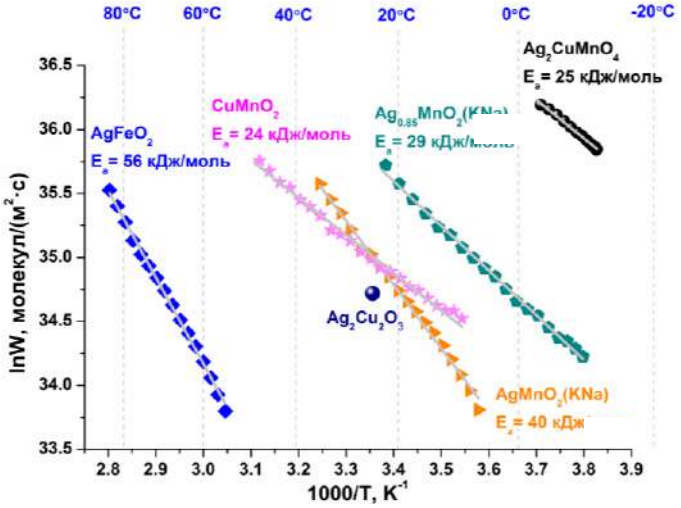


Рис. 1. Сопоставление удельной каталитической скорости окисления CO на поверхности смешанных оксидов со структурой делафоссит ($AgMnO_2$, $CuMnO_2$) и креднерит ($AgFeO_2$, Ag_2CuMnO_4) типа

Уменьшение содержания серебра в составе приводило к росту активности системы $Ag_{0.85}MnO_2$ до уровня превосходящего $CuMnO_2$ в диапазоне температур реакции от 0 до 40°C. Наихудшие каталитические характеристики среди изученных образцов демонстрировал оксид $AgFeO_2$ со структурой делафоссита, который несмотря на развитую удельную поверхность (~40 $м^2/г$) проявлял заметную активность ($W>5\cdot10^{14}$ мол-л/($м^2$·с)) только при температуре выше 50°C. Наиболее высокую удельную активность наблюдали в случае тройного оксида Ag_2CuMnO_4, для которого скорость окисления CO была в ~5 раз выше, чем для образца $Ag_{0.85}MnO_2$. Представленное сопоставление свойств указывает на наличие синергизма между серебряными, медными и марганцевыми центрами на поверхности тройного оксида Ag_2CuMnO_4, обеспечивающего высокую эффективность низкотемпературного окисления CO.

Особенности структуры делафоссит- или креднерит- типа для смешанных оксидов переходных металлов обеспечивают лабильные окислительно-восстановительные переходы на их поверхности, открывая высоко эффективные маршруты каталитического окисления при комнатной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-73-00183 от 28.07.2021 года).

Литература

1. D.A. Svintsitskiy, N.A. Sokovikov et al., *ChemCatChem*. **2022**, *14*, e202101697.
2. A.P. Amrute, G.O. Larrazábal, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 9772–9775.
3. Y. Chen, T. Chen, X. Wu, G. Yang, *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *279*, 374–384.
4. Y. Sun, Y. Li, et al., *ACS Catal.* **2021**, *11*, 15083–15088.
5. T.I. Draskovic, Y. Wu, *ChemCatChem*. **2017**, *9*, 3837–3842.
6. D.A. Svintsitskiy, V.M. Metalnikova, et al., *J. Struct. Chem.* **2022**, *98501*.

СЕЛЕКТИВНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВИНИЛАЗИДОВ

Сегида О.О.[1], *Павельев С.А.*[1], *Дворецкий А.*[1,2], *Фёдорова У.В.*[1,2], *Терентьев А.О.*[1,2]

[1]*ИОХ РАН, 119334, Ленинский проспект, 47, г. Москва, Россия*
[2]*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125993, Миусская площадь, 9, г. Москва, Россия*

Селективная функционализация алкенов — одно из самых актуальных направлений исследований в современной органической химии. Ионная функционализация алкенов хорошо изучена и предсказуема. Свободнорадикальные процессы изучены в гораздо меньшей степени, хотя они открывают принципиально новые возможности.

Винилазиды представляют собой соединения, содержащие двойную C=C связь и азидогруппу в геминальном положении. Эти субстраты обладают интересной реакционной способностью в радикальных реакциях: присоединение радикалов к связи C=C винилазидов приводит к отщеплению молекулярного азота и образованию нестабильных N-центрированных иминильных радикалов. В зависимости от условий проведения реакции и строения образующего иминильного радикала дальнейшие превращения могут приводить к образованию разнообразных продуктов – енаминов, кетонов, азинов, N-гетероциклических соединений.

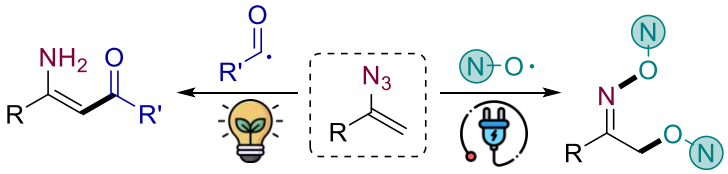


Схема. 1. Новые фото- и электрохимические способы функционализации винилазидов

В настоящей работе обнаружены новые фото- и электрохимические процессы радикальной функционализации винилазидов (схема 1). Фотохимическое гидроацилирование винилазидов под действием ацильных радикалов приводит к образованию енаминонов. Продуктами электрохимического оксиаминирования винилазидов под действием N-оксильных радикалов являются O-замещенные оксимы с редким для органической химии фрагментом N-O-N. [1,2]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-29-08027.

Литература

1. S. A. Paveliev, A. I. Churakov, L. S. Alimkhanova, O. O. Segida, G. I. Nikishin, A. O. Terent'ev, Adv. Synth. Catal. 2020, 362, 3864.
2. S. A. Paveliev, O. O. Segida, O. M. Mulina, I. B. Krylov, A. O. Terent’ev, Org. Lett. 2022, 24, 49, 8942

ФОТОАКТИВНЫЕ САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ И НЕПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Соловьева М.И.[1,2], *Селищев Д.С.*[1,2], *Журавлев Е.С.*[3], *Степанов Г.А.*[3], *Рихтер В.А.*[3], *Козлов Д.В.*[1,2]

[1]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[3]*ИХБФМ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 8, г. Новосибирск, Россия*

В связи со сложившейся санитарно-эпидемиологической обстановкой обострилась потребность в создании материалов, способных перманентно очищать собственную поверхность и окружающее пространство от вредных химических веществ и биологических загрязнителей, таких как вирусы и бактерии. Одним из перспективных путей получения самоочищающихся материалов является модифицирование их поверхности фотокатализаторами, которые под действием света полностью окисляют химические соединения, а также способствуют гибели бактерий, вирусов и грибов [1,2].

Для придания самоочищающихся свойств материалам был разработан способ нанесения фотоактивного покрытия на их поверхность путем добавления к спиртовой суспензии нанокристаллического диоксида титана связующего на основе смеси частично гидролизованных олигоэтоксисилоксанов, обеспечивающего прочное закрепление наночастиц фотокатализатора при поликонденсации [3]. Данный способ позволяет получать стабильные к трению покрытия на поверхности текстильных тканей, стеклоткани, стекла, металла и пластика, способные полностью окислять пары летучих органических соединений (ЛОС) под действием излучения УФ-А диапазона.

Для оптимизации параметров синтеза было исследовано влияние количества компонентов состава на скорость фотоокисления ацетона. Увеличение содержания связующего улучшает фиксацию наночастиц TiO_2 на поверхности стекла, однако при больших содержаниях наблюдается значительное снижение скорости окисления ЛОС, что обусловлено экранированием поверхности фотокатализатора молекулами связующего. Изменение концентрации диоксида титана в наносимом составе подчеркивает влияние пористости структуры материалов на оптимальное значение концентрации фотокатализатора: с увеличением количества TiO_2 скорость окисления ЛОС на поверхности фотоактивного непористого стекла выходит на плато, однако в случае пористых материалов, таких как ткань, скорость монотонно увеличивается. Это подчеркивает необходимость оптимизации условий нанесения покрытия на поверхность каждого типа материалов.

Тип используемой кислоты также оказывает значительное влияние на характеристики наносимых покрытий: только в присутствии сильных кислот удалось получить стабильные покрытия, обладающие высокой скоростью окисления ЛОС, поскольку для гидролиза кремнеорганического связующего и надежной фиксации частиц фотокатализатора на поверхности материала необходимо присутствие достаточного количества протонов. Кроме того, было показано, что отмывка образцов водой после нанесения и стабилизации покрытия позволяет смывать незакрепленные частицы фотокатализатора, а также очищать поверхность от кислотных остатков, что оказывает положительное влияние на скорость окислительных процессов.

Для изучения возможности использования вышеописанных покрытий для борьбы с нежелательной контаминацией материалов фрагментами нуклеиновых кислот, таких

как ДНК и РНК, использовали смесь фрагментов ДНК длиной 71–454 пар нуклеотидов. Наличие фотоактивного покрытия на поверхности хлопкополиэфирной ткани снижало количество копий ДНК в 2–7 раза под действием УФ-А (рис. 1). При этом было установлено, что чем длиннее исходный фрагмент молекулы ДНК, тем эффективнее и быстрее происходит её деструкция на поверхности покрытия [1], что обусловлено увеличением вероятности воздействия фотогенерированных окислителей с молекулой большей длины. Это показывает перспективность использования фотоактивных материалов для борьбы с контаминацией помещений примесными нуклеиновыми кислотами и их фрагментами и снижения рисков возникновения ложноположительных результатов при проведении исследований таких как полимеразная цепная реакция.

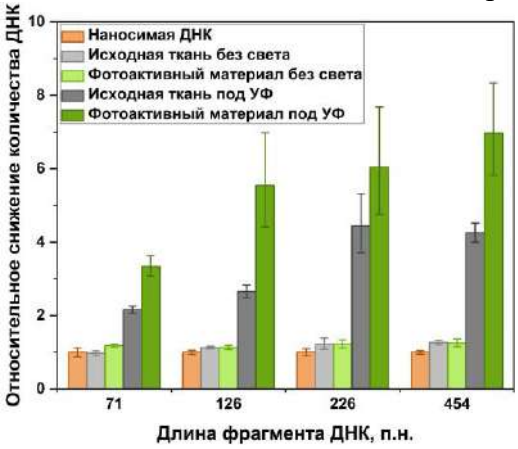


Рис. 1. Зависимость относительного снижения количества ДНК от длины фрагмента

Для улучшения эффективности использования солнечного света были получены покрытия на основе TiO_2, допированного азотом, который за счет примесей азота имеет поглощение в области до 450 нм и разрушать химические соединения под видимым светом [4]. Полученные материалы окисляли ЛОС под действием света синего диапазона. Поверхностная модификация фотопокрытий ионами переходных металлов, такими как железо и медь, увеличила скорость окисления ЛОС под действием как УФ-излучения, так и видимого света за счет улучшения пространственного разделение фотогенерированных носителей зарядов и снижения их рекомбинации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского Государственного Университета, проект № FSUS-2022–0022.

Литература

1. M. Solovyeva, D. Selishchev, S. Cherepanova, G. Stepanov, E. Zhuravlev, V. Richter, D. Kozlov, *Chem. Eng. J.* 2020, **388**, 124167:1-13.
2. Selishchev, G. Stepanov, M. Sergeeva, M. Solovyeva, E. Zhuravlev, A. Komissarov, V. Richter, D. Kozlov, *Catalysts* 2022, **12**, 1298:1-15.
3. Заявка на патент РФ №2022123949 от 09.09.2022.
4. N. Kovalevskiy, S. Cherepanova, E. Gerasimov, M. Lyulyukin, M. Solovyeva, I. Prosvirin, D. Kozlov, D. Selishchev, *Nanomaterials* 2022, **12**, 359:1-15.

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[1,2-*C*][1,2,5]ТИАДИАЗОЛОВ И БЕНЗО[1,2-*D*][1,2,3]ТРИАЗОЛОВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ С ДВУМЯ ТИАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

Ульянкин Е.Б.[1,2], *Костюченко А.С.*[1,2], *Фисюк А.С.*[1,2]

[1]*ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия*
[2]*ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия*

Производные бензотиадиазола и бензотриазола находят широкое применение в органической электронике как материалы для органических солнечных батарей,[1] тонкопленочных транзисторов[2] и электрохромных устройств.[3]

Ранее нами был разработан фотохимический метод синтеза бензобистиазолов, основанный на окислительной фотоциклизации *N,N'*-(1,4-фенилен)дитиоамидов.[4] С целью синтеза бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов конденсированных с двумя циклами тиазола были получены диамиды **4a-e, 5a-e** ацилированием бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4,7-диамина **1** и бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диамина **2** галогенангидридами соответствующих кислот **3a-e**. Соединения **4a-e, 5a-e** реакцией с реагентом Лавессона превращены в соответствующие дитиоамиды **6a-e, 7a-e** (Схема 1).

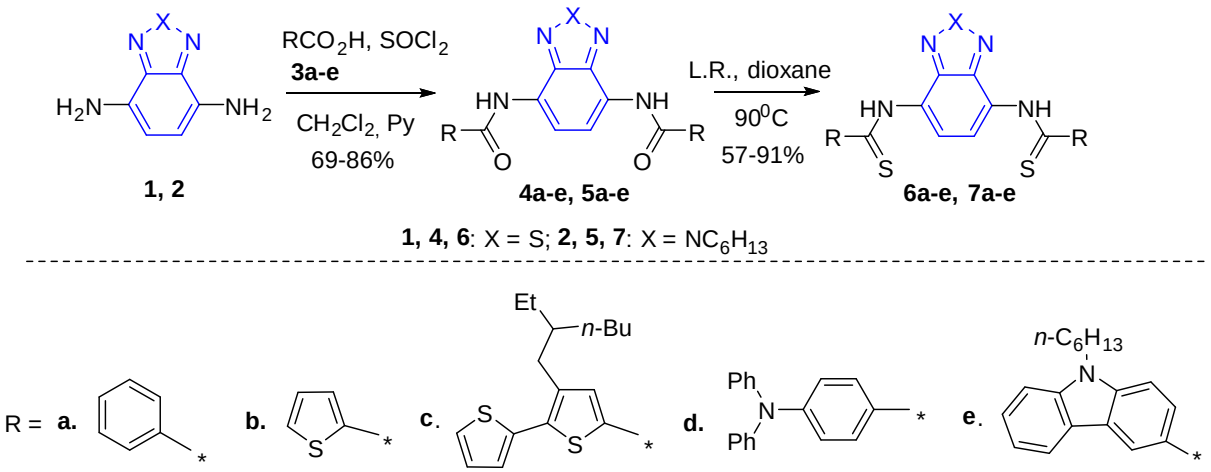


Схема 1. Синтез замещенных дибензтиоамидов **6,7**

Установлено, что соединения **6a-e, 7a-e** при облучении светом с длиной волны 440 нм в присутствии хлоранила или светом с длиной волны 525 нм в присутствии эозина Y циклизуются с образованием дитиазоло[4’,5’:3,4:5’’,4’’:5,6]бензо[1,2-c][1,2,5]тиадиазолов **8a-e** и 2-гексил-2*H*-дитиазоло[4’,5’:3,4:5’’,4’’:5,6]бензо[1,2-d][1,2,3]триазолов **9a-e**, однако при использовании хлоранила выходы оказываются выше (75-91%) (Схема 2).

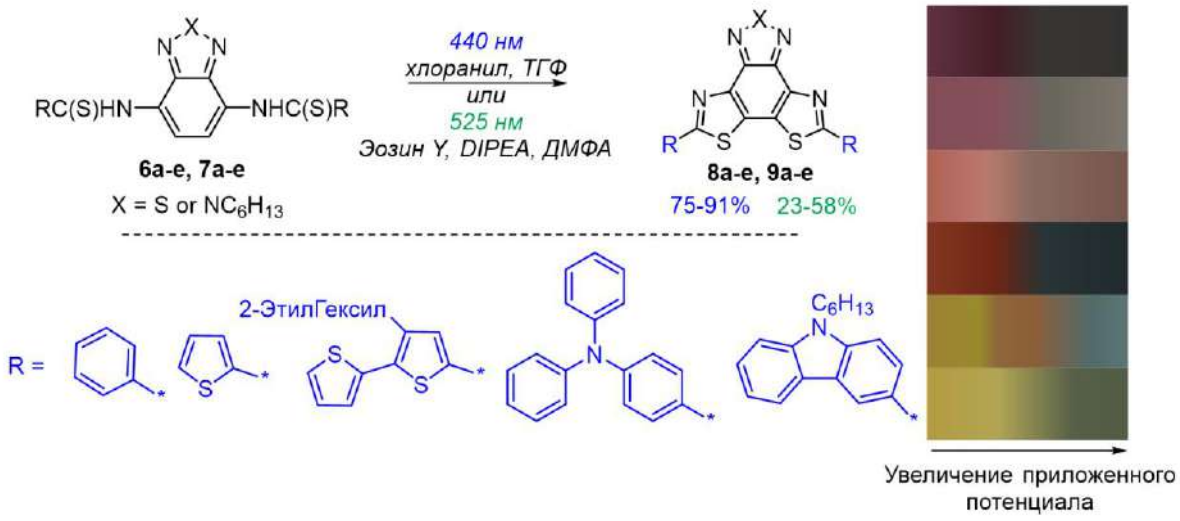


Схема 2. Фотохимический синтез конденсированных производных бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазола **8a-e** и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола **9a-e** и электрохромный переход олигомерных пленок при изменении приложенного потенциала

Изучены фотофизические и (спектро)электрохимические свойства полученных соединений и их полимерных пленок электрохимически осажденных на ITO. Определен оптический контраст и время отклика синтезированных олигомеров. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что полученные соединения являются перспективными кандидатами для электрохромных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект №20-73-10043).

Литература

1. Q. Nie, A. Tang, Q. Guo, E. Zhou, *Nano Energy* 2021, **87**, 106174.
2. R. Gunawardhana, C. Bulumulla, P. L. Gamage, A. J. Timmerman, C. M. Udamulle, M. C. Biewer, M. C. Stefan, *ACS Omega* 2019, **4** (22), 19676–19682.
3. B. Colak, A. Büyükkoyuncu, F. Baycan Koyuncu, S. Koyuncu, *Polymer* 2017, **123**, 366–375.
4. A. S. Kostyuchenko, E. B. Uliankin, A. J. Stasyuk, A. L. Samsonenko, T. Yu. Zheleznova, A. L. Shatsauskas, A. S. Fisyuk, *The Journal of Organic Chemistry* 2022, **87**(10), 6657–6667.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН С СЕЛЕКТИВНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Харина С.Н.[1,2], *Беспалко Ю.Н.*[1,2], *Еремеев Н.Ф.* [1,2], *Кригер Т.А.*[2], *Симонов М.Н.*[2], *Садыков В.А.* [1,2]

[1]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Целью настоящего исследования является поиск новых материалов для мембран с селективной водородной проницаемостью, отвечающих высоким показателям термической и механической прочности, химической устойчивости в рабочей среде паров воды, CO и CO_2. Кроме того, полученные материалы должны обладать высокой протонно-электронной проводимостью. Нанокомпозиты, состоящие из металлической и оксидной фаз, призваны объединить вышеперечисленные свойства: внедрение металлического сплава увеличивает электронную проводимость и реакционную способность в поверхностных процессах обмена водорода, а керамическая фаза, помимо ионной проводимости, вносит вклад в механическую прочность композита.

В качестве металлической фазы выбраны сплавы на основе ванадия и никель-медный сплав. Ранее было показано, что сплавы на основе ванадия обладают сравнимо высокой проницаемостью водорода относительно широко используемых палладиевых мембран [1]. Легирование ванадия такими металлами, как никель, хром и медь, позволяет значительно модифицировать свойства сплава и снизить стоимость конечного изделия. Добавление никеля дает возможность исследовать водородную проницаемость в более широком диапазоне рабочих температур, а также снизить растворимость водорода в сплаве без потерь величины коэффициента диффузии [2]. При легировании хромом достигается баланс между коэффициентом диффузии, проницаемостью и растворимостью водорода, предотвращая водородное охрупчивание, а внедрение ГЦК-кристаллическая структуры меди в ОЦК-матрицу ванадия придает пластичности и механической прочности [1]. В качестве второй составляющей нанокомпозита для металлокерамической мембраны выбраны сложные оксиды со структурой перовскита ($LaScO_3$) и шеелита ($LaNbO_4$). Скандаты лантана являются высокоэффективными протонными проводниками, а допирование акцепторной примеси - стронция в А-положение кристаллической структуры приводит к увеличению кислородных вакансий, которые необходимы для инкорпорирования водорода из газовой фазы. Преимуществом данных соединений является также то, что они стабильны, как в атмосфере сухого водорода, так и в средах с преобладанием паров воды и\или кислорода [3].

Использование молибдена в качестве допирующего катиона в В-положение ниобата лантана призвано стабилизировать высокотемпературную фазу шеелита, предотвращая механическую деформацию при переходе к низкотемпературной фазе фергусонита. Способность ионов молибдена к частичному восстановлению до более низковалентного состояния позволяет добиваться высоких показателей протонной и ионной проводимости в восстановительной среде водорода [4].

Образцы сплавов ванадия и допированный молибденом ниобат лантана были приготовлены методом механохимической активации, позволяющим за короткое время (20-40 мин) получать однофазный целевой продукт. Образцы скандата лантана, допированного стронцием, и никель-медного сплава были синтезированы

модифицированным методом Пекини. Полученные порошки прокаливали на воздухе при 700-1100 °С. Нанокомпозиты были получены обработкой смеси сложных оксидов и сплавов с добавлением изопропилового спирта и поливинил бутираля методом механического диспергирования с последующей термической обработкой в среде $Ar+H_2$ при 1100 °С. Для оптимизации фазового состава и улучшения спекаемости композитные материалы также обрабатывались с использованием микроволнового излучения и электроискровое спекание при 1000 ºС.

Генезис структуры и текстуры сплавов ванадия, сложных оксидов и нанокомпозитов были детально исследованы с использованием РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ высокого разрешения и СЭМ с элементным анализом. Кислородная подвижность образцов была измерена с помощью термопрограммированного изотопного обмена ^{18}O с $C^{16}O^{18}O$ в проточном реакторе, общая проводимость образцов - с помощью спектроскопии импеданса. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии кислорода и константы его обмена на поверхности вычислялись путём моделирования кинетических кривых.

Для скандатов лантана на кривых термопрограммированного обмена доля кислорода, изотопно замещенного в ходе эксперимента, составила 50 – 90%, что говорит о высокой кислородной подвижности данных материалов. Высокая подвижность кислорода, по-видимому, связана с наличием большого количества кислородных вакансий вследствие допирования положения La^{3+} катионами Sr^{2+}, а также наличия других структурных дефектов. Для композитов скандатов лантана с оксидом никеля (II) – меди (II) наблюдался сдвиг кривых изотопного обмена в область более высоких температур, а доля кислорода, замещенного в ходе эксперимента, несколько снижалась. Это свидетельствует о понижении кислородной подвижности кислорода композитов по сравнению с исходными скандатами. Такое понижение, по-видимому, связано с низкой подвижностью кислорода оксида никеля (II) – меди (II) и частичным покрытием поверхности им частиц скандата лантана с более высокой кислородной подвижностью [5]. Тем не менее, кислородная подвижность таких композитов остается достаточно высокой.

Для асимметричных нанесенных протонпроводящих мембран в качестве базовых был выбран состав нанокомпозита $Ni_{0,5}Cu_{0,5}/La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_3$ (35:65 вес. %), который наносился с топливной стороны мембраны, затем пористый слой катализатора 5%Ni-1%Ru/$Sm_{0,15}Pr_{0,15}Ce_{0,35}Zr_{0,35}O$. Данная конструкция мембраны обеспечивает высокую проницаемость водорода при конверсии этанола 90% при T = 700 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА21- 121011390054-1)

Литература

1. Li X., Huang F., Liu D., Liang X., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H., *J. Membr. Sci.* 2017, **524**, 355.
2. Lu Y, Gou M, Bai R, Zhang Y, Chen Z., *Int J Hydrogen Energy* 2017, **42**, 22926.
3. Farlenkov A. S., Putilov L. P., Ananyev M. V., et al., *Solid State Ionics* 2017, **306,** 126.
4. Cao Y. Duan N., Wang X., Chi B., Pu J., Jian L., *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015, **35**, 1979.
5. Bespalko Yu., Sadykov V., Eremeev N., et al., *Composite Structures*. 2018, **202**, 1263.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Цыганова А.А., Голованова О.А.

ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия

Вопрос создания новых материалов, пригодных для лечения костных дефектов, а также различных костных патологий, остается актуальным в научных кругах на протяжении последних лет. Одним из наиболее перспективных направлений исследований является получение биоматериалов на основе фосфатов кальция (ФК), обладающих такими свойствами как высокая биоактивность, биорезорбируемость и приживаемость. С другой стороны, высокий потенциал применения в медицине имеют биополимеры. В частности, материалы на основе гиалуроновой кислоты (ГК). ГК является природным полисахаридом и представляет собой гликозаминогликан, обладающий высокими гигроскопическими свойствами, хорошей биосовместимостью, биологической активностью и другими полезными свойствами.

Целью работы является синтез, и изучение физико-химических свойств композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция и гиалуроновой кислоты.

На основе литературных данных [1-2] был выбран способ синтеза смеси фосфатов кальция [3], путем осаждения из водного раствора. Осаждение проводилось при температуре 40ºС, pH=6.5 и введении добавки ионов магния в концентрации 12.5 ммоль/л. В основе данного способа лежит следующая химическая реакция (1):

$8CaCl_2+6Na_2HPO_4+4NaOH+H_2O=Ca_8H_2(PO_4)_6\cdot 5H_2O+16NaCl$ (1)

Смешивание растворов проводилось при охлаждении (0-5^{0}С).

Для получения геля ГК использовали высокомолекулярный гиалуронат натрия. Готовили 2% водный раствор ГК. В полученный гель вводили порошковый материал в количестве 10, 30, 50 масс.% и подвергали интенсивному перемешиванию. Пену помещали в тигель и высушивали при температуре 25 ºС и 200ºС.

Методом РФА установлено, что полученная смесь фосфатов представлена фазами гидроксиапатита (ГА), октакальций фосфата (ОКФ) и брушита (рис.1). При этом наполнитель в полученном композите не изменяет своего фазового состава (рис.2).

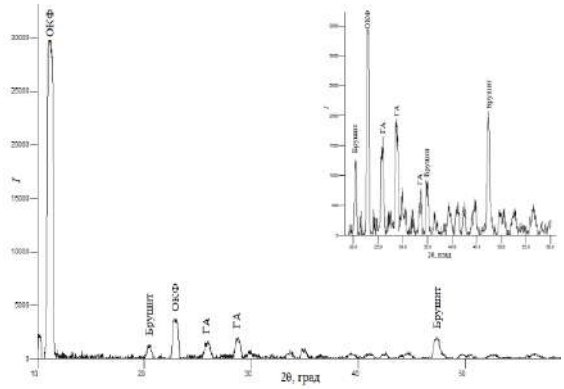


Рис.1. Дифрактограмма смеси ортофосфатов кальция

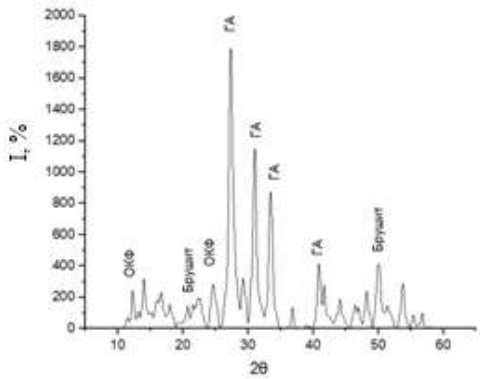


Рис.2. Дифрактограмма композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция и ГК, 10/90, 25ºС

Методом ИК-спектроскопии установлено, что полученные композиционные материалы содержат полосы, характерные как для фосфатов кальция, так и для гиалуроновой кислоты (рис. 3). Примечательным является, что на ИК-спектрах полученных композитов максимумы поглощения COO- сдвигаются в коротковолновую область по сравнению с пиками ГК (1408 и 1630 см$^{-1}$), что предположительно связано с образованием комплекса ГК с ионами Ca^{2+}.

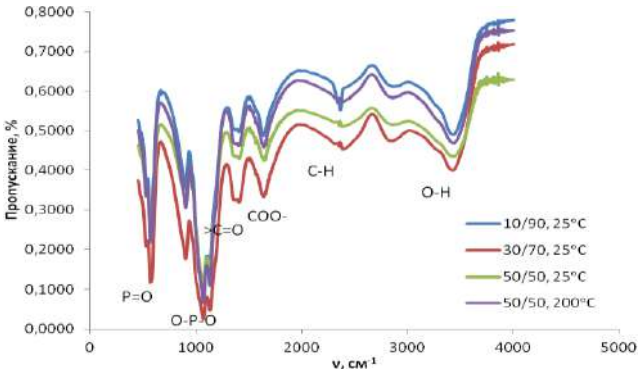


Рис.3. ИК-спектры композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция и гиалуроновой кислоты.

Для изучения биорезорбируемости образцов было проведено их растворение в 0.1 М растворе HCl, ацетатном буферном растворе и 0.9% растворе NaCl. Из полученных данных следует, что резорбируемость полученных композитов снижается при увеличении температуры сушки композита и увеличении соотношения наполнитель/матрица, при этом максимальную начальную скорость растворения образцы имеют в изотоническом растворе, при значениях pH близких к физиологическим.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда («Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами», № 23-23-00668).

Литература

1. M.S. Tung, B. Tomazic, W.E. Brown, *Arch. Oral Biol* 1992, 585.
2. S.V. Dorozhkin, *Biomaterials* 2010, **31**, 1465.
3. O.A. Golovanova, A.A. Tsyganova, E.S. Chikanova, *Glass Physics and Chemistry* 2016, **42,** 615.

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЛИТИЯ И ВЫСОКОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ СИСТЕМ ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛА

Черпакова А. В.[1,2], *Грекова А.Д.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Адсорбционное Преобразование и Запасание Теплоты (АПЗТ) — перспективная энергосберегающая технология, позволяющая запасать и использовать низкопотенциальную тепловую энергию альтернативных источников, таких как солнечная энергия, тепловые отходы промышленности, транспорта, коммунального хозяйства и другие [1]. Для таких систем важно использовать сорбент с наибольшей сорбционной емкостью в условиях рабочего цикла. Перспективный класс композитов «Соль в пористой матрице» (КСПМ) по данному показателю в разы обходят традиционные сорбенты (силикагель, оксид алюминия, пористый уголь и др.). В данных системах матрица является диспергирующей средой для соли, которая в свою очередь является активным сорбирующим компонентом [2].

Целью данной работы является разработка и характеризация новых сорбционных материалов на основе LiCl и силикагеля с большим объемом пор (2 см^3/г) для систем АПЗТ. Показано, что содержание соли в образцах 36 – 42 масс% приводит к уменьшению удельных площади поверхности и объема пор матрицы (Таблица 1). Снижение объёма пор может быть связано с блокировкой части пористого пространства матрицы солью.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры

№ образца	V_p, см^3/г	$S_{уд}$, м^2/г	d_p, нм
SiO_2	2,1	580	17
$LiCl/SiO_2$	0,51	131	16

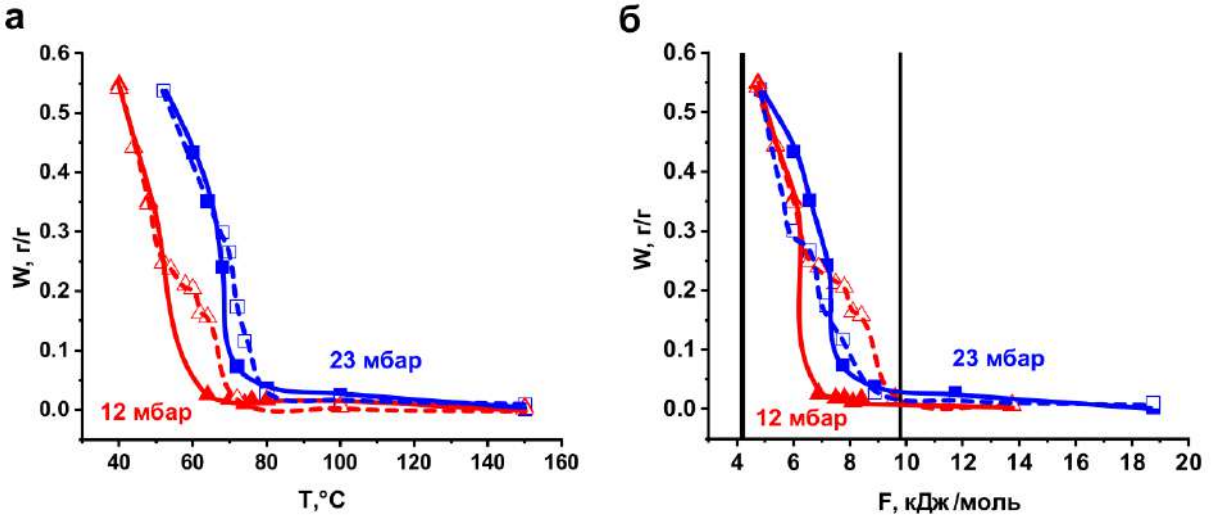


Рис. 1. Характеристические кривые адсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) воды на $LiCl/SiO_2$. а) Изобары при температурах испарителя 10 °C (▲△) и 20 °C (■□). б) Кривые в координатах емкость – адсорбционный потенциал Поляни, черные линии – граничные условия цикла.

Исследовано равновесие сорбции паров воды на адсорбенте $LiCl/SiO_2$ (42 масс % соли) при разных давлениях насыщенных паров. Показано, что уже при температуре 80°C происходит регенерация адсорбента. На изобарах наблюдалась «ступенька» соответствующая образованию гидрата $LiCl*H_2O$ (Рис. 1 а). Гистерезис может быть обусловлен затруднениями при появлении и/или росте зародышей гидратной фазы. Для удобства анализа был использован принцип температурной инвариантности Поляни [3], который позволяет представить величину сорбции как функцию одного параметра — адсорбционного потенциала Поляни.

Сорбент предназначен для адсорбционного цикла суточного запасания тепла при температуре окружающей среды ночью 5°C, температуре окружающей среды днем 15°C, температуре регенерации 80°C и целевой температуре цикла 30°C, что соответствует граничным условиям цикла от 4,2 до 9,8 кДж/моль. В таком цикле адсорбент обменивает 0,55 г H_2O/ г адсорбента (Рис. 1 б).

Изучена динамика сорбции воды на синтезированном композите в условиях цикла суточного запасания тепла (Рис. 2 а, б). Начальные участки кинетических кривых описываются экспоненциальной зависимостью с τ = 144 с при адсорбции и τ = 89 с при десорбции соответственно.

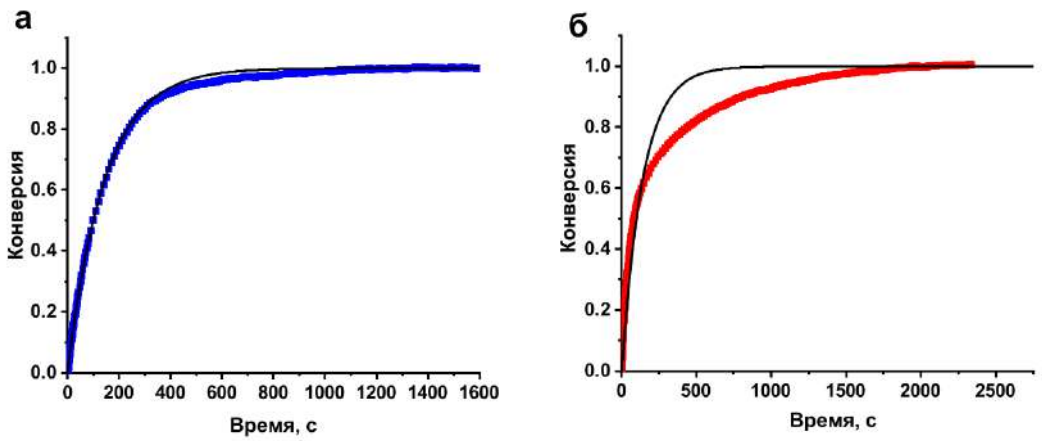


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции (а) и десорбции (б) паров воды на композите. Черные линии - экспоненциальные аппроксимации.

Таким образом, синтезированный композит $LiCl/SiO_2$ является перспективным адсорбентом для цикла суточного запасания тепла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390006-0).

Литература

1. F. Meunier, *Applied Thermal Engineering* 2013, **61**, 830-836.
2. Y. I. Aristov, *International Journal of Refrigeration* 2009, **32**, 675-686.
3. M. Polanyi, *Transactions of the Faraday Society* 1932, **28**, 316-333.

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ *N*-(4-АРИЛ)-*N*'-(2-ОКСО-4-ФЕНИЛ-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3-ИЛ)ТИОМОЧЕВИН

Шацаускас А.Л.,[1,2] *Кирносов С.А.*,[2] *Железнова Т.Ю.*,[1,2] *Фисюк А.С.*[1,2]

[1]*ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия*
[2]*ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира 55-А, г. Омск, Россия*

Контроль активных форм кислорода (АФК) является важной задачей современной медицины. АФК участвуют в широком спектре физиологических и патологических процессов, таких как передача сигнала, воспаление, канцерогенез и апоптоз. Перепроизводство АФК вызывает окислительный стресс и приводит к гибели клеток и дисфункции тканей и органов. Мониторинг уровня АФК можно осуществлять с помощью флуорометрического метода анализа. [1]

Одним из видов хемосенсоров являются соединения, не способные к люминесценции, но образующие люминофор при действии окисляющего агента. Известно, что окислительная десульфурация *N*-(2-гидроксифенл)тиомочевин приводит к образованию 1,3-бензоксазол-2-аминов, однако в данном случае и субстрат и продукт окисления не проявляют люминесцентных свойств [2]. С другой стороны, ранее нами было установлено, что производные 7-фенил[1,3]оксазоло[5,4-*b*]пиридин-2-амина - гетероциклические аналоги 1,3-бензоксазол-2-амина - обладают фотолюминесценцией [3] и, как следствие, могут служить основой для хемосенсеров.

Действием доступных арилизотиоцинатов на 3-амино-4-фенилпиридин-2(1*H*)-он **1** [4] были получены тиомочевины **2**, окисление которых водно-этанольным раствором пероксида водорода приводило к *N*-арил-7-фенил[1,3]оксазоло[5,4-*b*]пиридин-2-аминам **3** с выходом 53-74%.

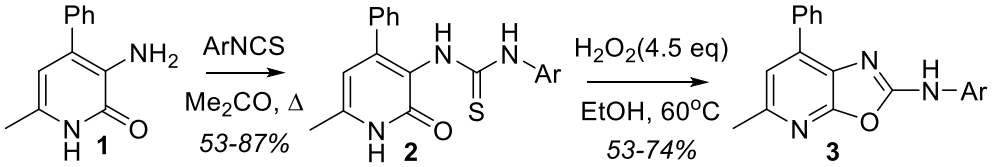


Рис. 1. Общая схема синтеза

Были зарегистрированы электронные спектры спиртовых растворов полученных соединений. Установлено, что тиомочевины **2** не обладают фотолюминесцентными свойствами, в то время как 3-аминокосазолопиридины **3** испускают свет в синей области видимого излучения, что позволяет рассматривать *N*-(4-арил)-*N*'-(2-оксо-4-фенил-1,2-дигидропиридин-3-ил)тиомочевины как потенциальные хемосенсоры и люминесцентные зонды на активные формы кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №22-13-00356)

Литература.

1. X. Chen, X. Tian, I. Shin, J. Yoon. *Chem. Soc. Rev*. 2011, **40**, 4783–4804.
2. M. Kadagathur, D. K. Sigalapalli, S. Patra, N. D. Tangellamudi. *Synth. Commun.* 2021, **51**, 2213-2224.
3. A. L. Shatsauskas, Yu.A. Zablotskii, S. A. Chernenko, T. Yu. Zheleznova, V. Yu. Shuvalov, A. S. Kostyuchenko, A. S. Fisyuk. *Chem. Het. Comp.* 2021, **57**, 1212-1219.
4. A. L. Shatsauskas, A. A. Abramov, S. A. Chernenko, A. S. Kostyuchenko, A. S. Fisyuk. *Synthesis* 2020, **52**, 227–238.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ХЕМОСОРБЕНТАМИ CO_2 В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

Шешковас А.Ж.[1,2], *Веселовская Ж.В.*[1,2], *Рогов В.А.*[1,2], *Козлов Д.В.*[1,2]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

В последние годы всё больше внимания уделяется концентрированию углекислого газа и уменьшению углеродного следа в целом. Такой интерес связан, в первую очередь, с увеличением потребления углеродсодержащего сырья, и, как следствие, повышением концентрации CO_2 в атмосфере, что пагубно влияет на экологию и здоровье человека.

На данный момент существует множество сорбционных систем для улавливания CO_2, однако всем им присущи недостатки, такие как высокая летучесть, высокие температуры регенерации, либо низкие сорбционные ёмкости. В данной же работе рассматриваются материалы, лишённые данных недостатков, а именно системы, в качестве активных компонентов (АК) которых выступают ионные жидкости (ИЖ) или вещества со структурой полимера, в частности полиэтиленимин (ПЭИ). Данные вещества способны химически связывать CO_2, однако в немодифицированном виде их использование затруднено из-за высокой вязкости, способствующей снижению скорости поглощения CO_2. Один из способов улучшения динамики хемосорбции – диспергирование АК в порах носителей с развитой пористой структурой.

Объектами исследования были выбраны композитные материалы на основе ИЖ глицинат 1-этил-3-метилимидазолия ([Emim][Gly]) и полиэтиленимина (ПЭИ). В качестве носителей использовались материалы с различной химией поверхности и пористой структурой: силикагель, активированные угли, а также кремний-циркониевые аэрогели с разным соотношением оксидов в составе. Целью работы являлось изучение зависимости сорбционных характеристик полученных композитных материалов от выбора носителя, массового содержания АК и условий эксперимента.

Композитные сорбенты были приготовлены методом пропитки с упариванием матрицы спиртовым раствором ИЖ или ПЭИ с заданной концентрацией. Сушку материалов проводили сначала в термошкафу при температуре 50°C, а затем при 100°C в токе гелия. Измерение сорбционных и термических характеристик для полученных композитных материалов, а также исходных носителей и АК проводили методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Сорбционную ёмкость материалов определяли при температуре 30°C с использованием газовых смесей CO_2 и He, 2,4 или 15 об. % углекислого газа. Десорбцию проводили при 100°C в токе гелия.

В первую очередь было выявлено, какой носитель является наиболее оптимальным для диспергирования активного компонента. Для этого был проведён ряд экспериментов в одних и тех же условиях на различных носителях (рис. 1). Заметно, что наиболее эффективным носителем для ИЖ является силикагель, причем увеличение доли оксида кремния в аэрогеле также приводит к увеличению сорбционной ёмкости. Такой эффект может указывать на то, что эффективность диспергирования в большей степени зависит от химической природы поверхности.

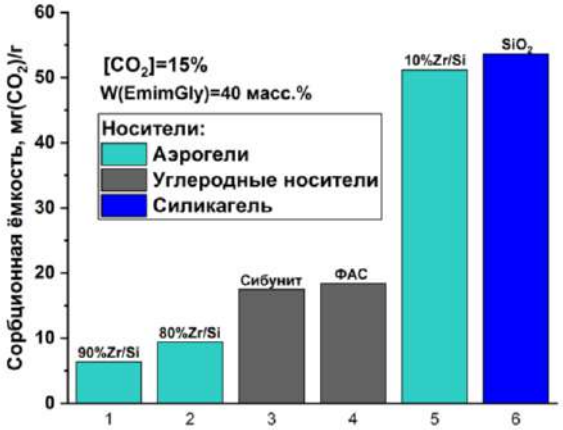


Рис. 1. Диаграмма зависимости сорбционной ёмкости композитных материалов от выбора носителя

Далее была выявлена оптимальная степень заполнения носителя (силикагеля) активным компонентом [1]. Для ИЖ это значение находится в пределах 40-50 масс. %, после чего происходит объёмное заполнение носителя, что приводит к снижению эффективности поглощения углекислого газа вследствие блокировки пор активным компонентом, похожие закономерности наблюдались и при работе с ПЭИ.

Затем была найдена зависимость сорбционных характеристик материалов от размера пор носителя. Для этого были проведены эксперименты на серии различных силикагелей с одинаковым объёмным содержанием АК. Эксперименты показали, что для ИЖ – сорбционная ёмкость растёт в малом диапазоне размера пор (4,7-6,8 нм), а при дальнейшем увеличении размера пор меняется незначительно. Это указывает на блокировку пор активным компонентом на носителях с порами малого размера. При этом материалы с ПЭИ в порах показали рост сорбционных ёмкостей при увеличении размера пор от 4.7 до 17,5 нм, что свидетельствует о большей доступности активных центров полимера в порах большего размера.

Ранее все эксперименты были проведены при концентрации CO_2 в потоке равном 15 об.%. Затем концентрацию снизили до 2,4 об.%. Изменение данного параметра привело к снижению как скорости сорбции, так и сорбционной ёмкости. При этом значения интегральной теплоты сорбции были увеличены, например, для системы 50%[Emim][Gly]/SiO_2 значения теплоты сорбции изменились с 83,6 до 87,7 кДж/моль, ёмкости – с 58,1 мг/г до 48,4 мг/г. Данный факт свидетельствует о том, что увеличение парциального давления CO_2 приводит к увеличению вклада физических процессов в общую сорбционную ёмкость, так как такие процессы характеризуются меньшими значениями энтальпии сорбции CO_2.

В заключение были проведены эксперименты по исследованию стабильности материалов в сорбционных циклах сорбция/десорбция для образца 40%[Emim][Gly]/SiO_2. Было выявлено, что снижение температуры регенерации со 100ºС до 80ºС приводит к увеличению стабильности материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А21-121011390006-0.

Литература

1. Sheshkovas A.Z., Veselovskaya J.V., Rogov V.A., Kozlov D.V. Thermochemical Study of CO2 Capture by Mesoporous Silica Gel Loaded with the Amino Acid Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Glycinate // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. **V.341**. 112113:1-9.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $NaNO_2$ И АЭРОГЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ

Шивцов Д.М.[1,2], *Ильина Е.В.*[1], *Матейшина Ю.Г*[3]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия*
[3]*ИХТТМ СО РАН, 63009, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, Россия*

Для создания твердотельных электрохимических устройств необходимо разрабатывать новые типы твердых электролитов. По сравнению с жидкими и полимерными твердые электролиты отличаются высокой механической прочностью, но, в то же время характеризуются достаточно низким значением ионной проводимости [1, 2]. Переход к композиционным твердым электролитам типа «ионная соль-инертная добавка» позволяет влиять на характеристики электролитов путем варьирования состава инертной добавки и ее концентрации. В качестве ионных компонентов композиционных твердых электролитов предпочтительным является использование солей щелочных металлов, что связано с их возможным практическим применением. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на поиске альтернативы литиевым электролитам, к которым относятся натриевые или калиевые электролиты. Например, $NaNO_2$ термически стабилен до 271 °C, что позволяет рассматривать его в качестве потенциальной ионной соли в твердом композиционном электролите.

Различные нанокристаллические оксиды (MgO, SiO_2, Al_2O_3 и др.) вводятся в качестве инертных добавок для повышения ионной проводимости соли. Оксиды должны иметь высокую удельную поверхность, быть химически и термически стабильными. Перенос ионов в таких системах происходит через границы раздела фаз [3]. Наноразмерный композит $NaNO_2$-SiO_2 обладает высокой электропроводностью и низкой энергией активации. При среднем диаметре пор оксида кремния ≈ 7 нм значение электропроводности достигало ≈ $7\cdot10^{-4}$ См/см, по сравнению с $3.6\cdot10^{-6}$ См/см без инертной добавки, при T = 455 K [4].

В данной работе предлагается исследовать влияние двух оксидных добавок Al_2O_3 и MgO на свойства $NaNO_2$. Оксидные системы синтезированы по аэрогельной технологии, применение которой позволяет получать нанокристаллические образцы, характеризующиеся развитой удельной поверхностью и пористой структурой [5].

На первой стадии для синтеза оксида магния использовали свежеприготовленный метоксид магния в растворе толуола, в то время как для синтеза оксида алюминия был взят изопропоксид алюминия, растворенный в изопропаноле. Гель получали гидролизом данных растворов стехиометрическим количеством воды при перемешивании в течение 16 часов. Полученные системы помещали в автоклав, нагреваемый в течение 3 ч до 270 °C, давление в котором достигало 80-95 атм. В данных условиях уменьшается поверхностное натяжение, разрушающее пористую структуру геля, что позволяет сохранить высокую удельную поверхность и пористость. Синтезированные образцы аэрогелей прокаливали в проточном реакторе в атмосфере аргона при 500 °C для MgO и 600 °C для Al_2O_3.

Таблица 1 – Удельные характеристики аэрогельных оксидов

Инертная добавка	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, мл/г	$D_{ср.пор}$, нм
MgO	330	1.9	24
Al_2O_3	370	1.8	19

Для синтеза композитов $(1-x)NaNO_2$-xAl_2O_3 и $(1-x)NaNO_2$-xMgO предварительно активировали инертную добавку при 500°C. Затем в стехиометрических соотношениях смешивали Al_2O_3 (MgO) и $NaNO_2$ с последующими несколькими итерациями перетирания в ступке и термообработки при 250°C в течение 30 минут.

Полученные композиты исследовались комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ДСК и импедансная спектроскопия). Для измерения транспортных свойств были спрессованы таблетки из композитов с припрессованными двумя серебряными электродами. Электропроводность измерялась по двухэлектродной схеме в вакууме ($5\cdot10^{-2}$ мм рт. ст.) в диапазоне температур 35-225°C. Показано, что проводимость композитов является ионной во всей исследованной области составов ($0 < x < 1$). Посредством гетерогенного допирования удается увеличить значение проводимости до четырёх порядков по сравнению с исходной солью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. Y. Mateyshina, N. Uvarov *Solid State Ion* 2017, **302**, 77-82.
2. Y. Mateyshina, A. Slobodyuk, V. Kavun, N. Uvarov *Solid State Ion* 2018, **324**, 196-201.
3. Y. Mateyshina, D. Alekseev, V. Khusnutdinov, N. Uvarov *Materials Today: Proceedings* 2019, **12**, 13-16.
4. L. Korotkov, V. Dvornikov, M. Vlasenko, T. Korotkova, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek *Ferroelectrics* 2013, **444**, 100-106.
5. E. Ilyina, I. Mishakov, A. Vedyagin, S. Cherepanova, A. Nadeev, A. Bedilo, K. Klabunde *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012, **160**, 32-40.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 3. – Экологический катализ, фотокатализ
и катализ для альтернативной энергетики.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ •OH ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe^{3+}

Беликов Ю.А.[1,2], *Тютерева Ю.Е.*[1,2], *Снытникова О.А.*[3], *Поздняков И.П.*[1,2]

[1]*ИХКГ СО РАН, 630090, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, Россия*
[2] *НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*
[3]*МТЦ СО РАН, 630090, ул. Институтская, 3а, г. Новосибирск, Россия*

Комплексы Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами находят широкое применение в качестве фотоактивных соединений в экологической химии. Такие системы являются перспективными для использования в процессах глубоко окисления (advanced oxidation processes, AOPs) приоритетных загрязнителей водной среды благодаря высокой эффективности генерации активных форм кислорода (АФК), в основном гидроксильного (•OH) радикала. Генерация •OH основана на известном каталитическом процессе разложения перекиси водорода в присутствии ионов Fe^{2+}. В системах железо – природная кислота генерация как перекиси, так и ионов Fe^{2+} происходит в ходе фотолиза начального карбоксилатного комплекса.

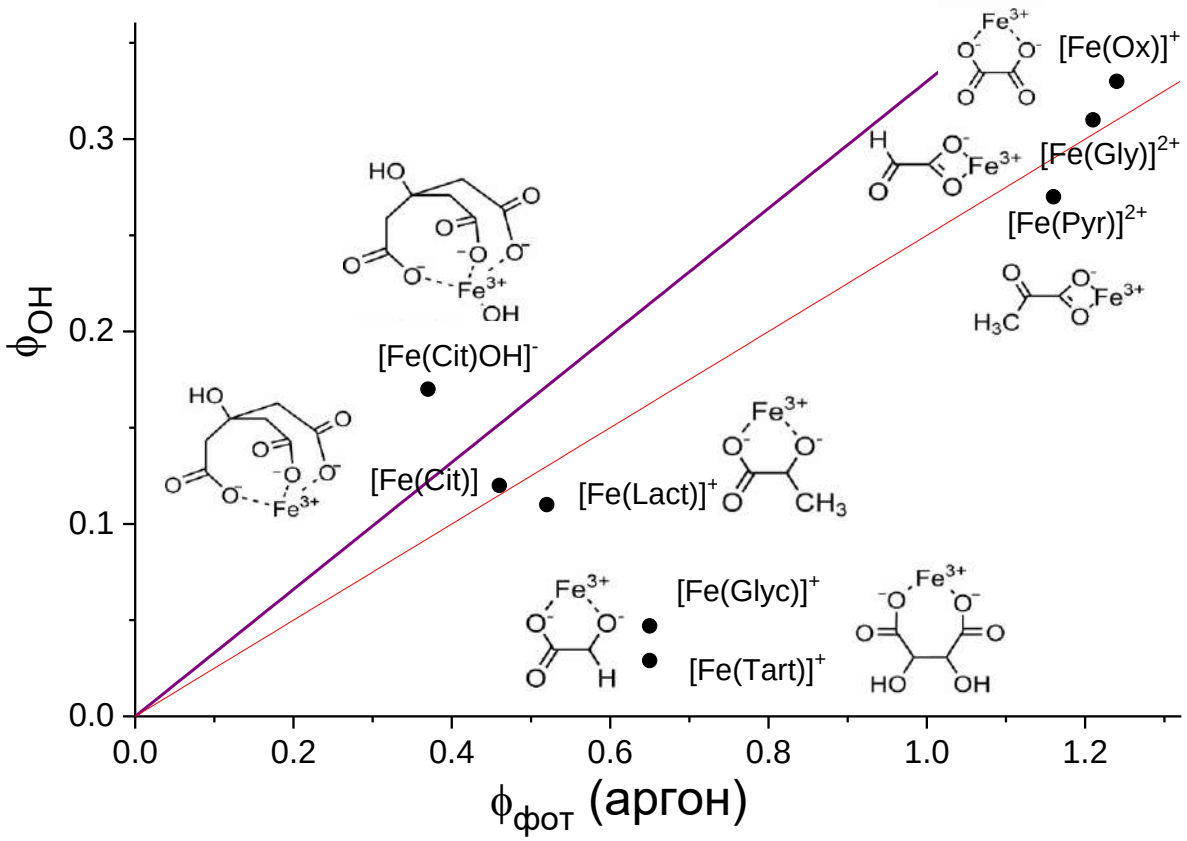


Рис. 1. Зависимость квантовых выходов образования •OH от квантовых выходов фотолиза комплексов Fe^{3+} состава 1:1 в обескислороженных растворах: фиолетовая прямая – теоретический расчет (угол наклона 0.33), красная – подгонка по экспериментальным значениям (угол наклона 0.25).

Большое разнообразие природных карбоновых кислот, выступающих в качестве лигандов, делает необходимым сравнение окислительного потенциала комплексов для

нахождения оптимальных вариантов их применения. Надежными сравнительными параметрами могут выступать квантовые выходы фотолиза комплекса и генерации гидроксильного радикала, позволяющие оценивать эффективность как самого процесса фотолиза, так и эффективность генерации окислительных агентов. Несмотря на важность этих параметров, в современных работах традиционно измеряется либо скорость образования •OH радикала, либо скорость деградации целевых загрязнителей. Эти параметры являются относительными и сильно зависят от геометрии эксперимента и выбранного соединения, что затрудняет сравнение экспериментальных данных из разных источников и поиск оптимальной фотохимической системы.

В нашей работе мы предлагаем простой подход к измерению квантовых выходов образования гидроксильного радикала при фотолизе комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами, основанный на использовании гидроксокомплекса железа $FeOH^{2+}$ в качестве калибровочной системы с известным квантовым выходом •OH и бензола в качестве селективной ловушки на гидроксильный радикал. Отдельное внимание было уделено термическим процессам, происходящим в ходе облучения и после его прекращения, приводящим к значительному увеличению квантового выхода гидроксильного радикала и необходимости коррекции величин квантовых выходов фотолиза самих комплексов.

Итогом работы являются впервые корректно измеренные с учетом темновых процессов квантовые выходы фотолиза и генерации •OH для широкого спектра комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами. Продемонстрирована линейная взаимосвязь квантовых выходов •OH с квантовыми выходами фотолиза комплекса (рис. 1), полученное значение близко к теоретически рассчитанному. Наилучшую генерацию •OH радикала показали системы с близкими по строению лигандами – оксалат, пируват и гликолат. Однако, только оксалатная система может быть рекомендована к использованию в широком диапазоне pH в связи с большей устойчивостью соответствующих комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Гисматулина Ю.А.

ИПХЭТ СО РАН, 659322, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия

Область применения нитратов целлюлозы (НЦ) охватывает широкий спектр использования [1] и постоянно продолжает расширяться и в гражданской промышленности. Особую ценность в качестве прекурсора новых видов НЦ представляет бактериальная наноцеллюлоза (БЦ), которая, совпадая по формуле, совершенно отличается по своей природе от растительной целлюлозы [2]. Благодаря своим уникальным свойствам: высокой механической прочности, чрезвычайной тонкости, чистоте, молекулярно-структурной однородности волокон, а также высоким значениям степени полимеризации (СП) и степени кристалличности, БЦ может быть модифицирована в НЦ для наноматериалов различной конфигурации и функциональности [3].

Впервые принципиальная возможность получения НЦ из БЦ была показана путем обработки БЦ концентрированной азотной кислотой в среде дихлорметана [4]. Позднее авторами работ [5-7], были проведены исследования по изучению процесса нитрования БЦ и другими способами. Однако, из-за крайне малого количества синтезируемого эфира, ученым не удалось определить его основные характеристики.

Целью настоящей работы являлся синтез наноструктурированных НЦ, полученных из БЦ, полученной с использованием симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12, с последующим определением основных функциональных свойств НЦ.

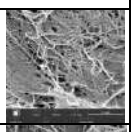
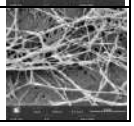
Для нитрования БЦ измельчалась в блендере и подвергалась сублимационной сушке в лиофилизаторе, после чего измельчалась в ромбовидную сечку размером 5х5 мм и высушивалась в сушильном шкафу при температуре (60±5) °С 10 часов. СП БЦ была определена по времени истечения раствора целлюлозы в кадоксене на вискозиметре ВПЖ-3 с и составляла 4600. Синтез НЦ проводился с использованием промышленной серно-азотной кислотной смеси с содержанием азотной кислоты 48-52 % и серной кислоты 34-38 %: температура 25-30 °С, продолжительность 40 мин [8], модуль 1:160. По окончанию процесса нитрования НЦ были промыты и подвергнуты высокотемпературной стабилизации (при температуре не ниже 80 °С), включающей обработку в воде в течение 1 часа, обработку в 0,03 %-ном растворе бикарбоната натрия в течение 3 часов и обработку в воде в течение 1 часа.

Функциональные свойства НЦ определялись по стандартным методикам с использованием приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск). Выход НЦ рассчитывался по формуле: $W = (m_{пр} \times 100) / m_{исх}$, где $m_{пр}$ – масса образца НЦ, г; $m_{исх}$ – масса исходного образца БЦ, г. Дополнительно НЦ были исследованы методами: растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLGSM 840 (Япония); ИК-спектроскопии на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в диапазоне частот 4000-500 $см^{-1}$.

В табл. 1 представлены основные функциональные свойства образцов наноструктурированных НЦ. Из табличных данных следует, что синтезированные в данном исследовании образцы НЦ характеризуются близкими функциональными свойствами: массовая доля (м.д.) азота – 11,65-11,78 %, вязкость – 963-1282 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 12,9-14,1 % и выходом – 156-159 %.

Сравнивая синтезированные образцы НЦ с образцом НЦ БЦ, полученными нами ранее [8], можно отметить повышение м.д. азота с 10,96 % до 11,65-11,78 % и выхода со 150 % до 156-159 %. Это может быть обусловлено разными способами подготовки образцов БЦ и увеличением модуля нитрования с 1:50 [8] до 1:160. Необходимость повышения модуля нитрования обусловлено более низкой насыпной плотностью образца БЦ, предварительно измельченного в блендере перед сублимационной сушкой. Функциональные свойства образцов НЦ БЦ-1 и НЦ БЦ-2 хорошо воспроизводятся. Высокая растворимость (100 %) образцов НЦ в ацетоне подтверждает получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы. Полученные результаты значительно отличаются от нитратов традиционной растительной целлюлозы высокой вязкостью 963-1282 мПа·с в сравнении с промышленными образцами НЦ – 0,6-72 мПа·с, что обусловлено высокой СП исходной БЦ и уникальной трехмерной сетчатой структурой.

Таблица 1. – Основные функциональные свойства наноструктурированных НЦ

Образец	Состав кислотной смеси для нитрования	Выход, %	Характеристики			Фото РЭМ
			массовая доля азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спирто-эфирной смеси, %	
НЦ БЦ-1	HNO_3 – 48 % H_2SO_4 – 38 % H_2O – 14 %	159	11,78	963	14,1	
НЦ БЦ-2	HNO_3 – 52 % H_2SO_4 – 34 % H_2O – 14 %	156	11,65	1282	12,9	

Методом РЭМ обнаружена наноразмерность толщины волокон НЦ. Методом ИК-спектроскопии в спектрах образцов НЦ выявлены функциональные группы (2554, 1657-1651, 1280, 841-839, 750-748, 693-682 см$^{-1}$), наличие которых подтверждает получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы.

Полученные результаты позволяют позиционировать наноструктурированные НЦ в качестве компонента в новых высокотехнологичных материалах, наукоемких областях, отличных от областей применения НЦ из растительной целлюлозы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00120, https://rscf.ru/project/22-73-00120/.

Литература

1. A. F. Tarchoun, D. Trache, T. M. Klapötke, A. Abdelaziz, M. Derradji, S. Bekhouche, *Defence Technology* 2022, **18(4)**, 537.
2. L. Urbina, M. A. Corcuera, N. Gabilondo, A. Eceiza, A. Retegi, *Cellulose* 2021, **28(13)**, 8229.
3. L. Chen, F. Nan, Q. Li, J. Zhang, G. Jin, M. Wang, W. He, *Cellulose* 2022, **29(13)**, 7331.
4. H. Yamamoto, F. Horii, A. Hirai, *Cellulose* 2006, **13(3)**, 327.
5. D.-P. Sun, B. Ma, C.-L. Zhu, C.-S. Liu, J.-Z. Yang, *Journal of Energetic Materials* 2010, **28(2)**, 85.
6. Q. Luo, J. Zhu, Z. Li, X. Duan, C. Pei, C.Mao, *New Journal of Chemistry* 2018, **42(22)**, 18252.
7. N. J. Roslan, S. H. Jamal, K. K. Ong, W. M. Z. W. Yunus, *In Solid State Phenomena* 2021, **317**, 312.
8. V. V. Budaeva, Y. A. Gismatulina, G. F. Mironova, E. A. Skiba, E. K. Gladysheva, E. I. Kashcheyeva, O. V. Baibakova, A. A. Korchagina, N. A. Shavyrkina, D. S. Golubev, N. V. Bychin, I. N. Pavlov, G. V. Sakovich, *Nanomaterials* 2019, **9**, 1694.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА С ТВЁРДЫМИ КИСЛОТНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Голубков В.А.[1], *Зайцева Ю.Н.*[1], *Маляр Ю.Н.*[1,2], *Таран О.П.*[1,2,3]

[1]*ИХХТ СО РАН-обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50/24, г. Красноярск, Россия*
[2]*СФУ, 660041, пр. Свободный, 79, г. Красноярск, Россия*
[3]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Целлюлоза – природный полимер с глобальным производством в биосфере ~$1{,}5 \times 10^{12}$ тонн в год, что делает её самым распространённым возобновляемым ресурсом. Она может быть преобразована во множество химических веществ с высокой добавленной стоимостью, а её применение в химии не конкурирует с пищевыми потребностями. Целлюлоза имеет прочную кристаллическую структуру, создаваемую сильными внутри- и межмолекулярными водородными связями, из-за чего она нерастворима в воде и большинстве органических растворителей и устойчива к химическим воздействиям. Важным этапом химической переработки целлюлозы является гидролиз. Для технологических процессов гидролиза целлюлозы значительный интерес представляет замена гомогенных кислотных катализаторов гетерогенными – твердыми веществами с кислотными функциональными группами на поверхности. Возможность лёгкого отделения и повторного использования – основное преимущество гетерогенных катализаторов, определяет большой исследовательский интерес к этому процессу [1]. Хотя активно изучаются многие аспекты твёрдокислотного катализа гидролиза целлюлозы, наблюдается недостаток исследований механизма взаимодействия твёрдой целлюлозы с катализатором и массопереноса в этой системе.

В работе изучены структурные изменения целлюлозы в процессе гидролиза с твёрдыми кислотными катализаторами (Amberlyst-15, окисленный уголь Сибунит-4®) при низкой интенсивности массообмена. Исходная и выделенная из реакционной массы целлюлоза исследована комплексом физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопией, СЭМ, определена степень полимеризации).

Установлено, что гидролиз целлюлозы в водной среде на твёрдых катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами проходит по разным механизмам. Катализатор Amberlyst-15, обладающий сильными кислотными сульфоновыми группами, активно гидролизует кристаллическую часть целлюлозы. В то время как, в отсутствие катализатора и с углеродным катализатором, имеющим на поверхности только слабокислотные карбоксильные и гидроксильные группы, происходит гидролиз аморфной части целлюлозы. В «изокинетических» условиях, когда конверсия целлюлозы и выход растворимых продуктов близки, влияние катализаторов на макромолекулярную структуру целлюлозы различно (Рис. 1).

Тарабанько Н. и др. предложена модель взаимодействия между твердыми веществами через двойной электрический слой (ДЭС) на поверхности твёрдых кислот, образующийся при диссоциации поверхностных кислых групп катализатора. Важную роль в катализе играет диффузный слой протонов вблизи поверхности: целлюлоза атакуется протонами, приобретает заряд, а затем электростатически притягивается к макроанионам катализатора [2]. Данная модель позволяет хорошо объяснить различия сильно- и слабокислотных катализаторов, Amberlyst-15 и окисленного угля.

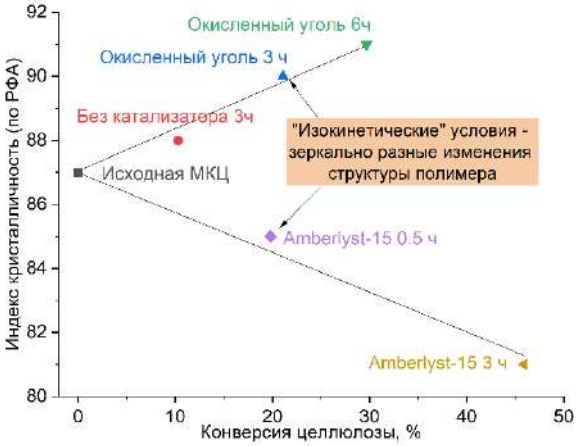


Рис. 1. Зависимость индекса кристалличности остатков целлюлозы от конверсии при гидролизе с твёрдыми кислотными катализаторами. Условия реакции: 180° С, 5 об/мин, 0,75 г целлюлозы, 0,25 г катализатора, 15 мл воды, время реакции указано на рисунке.

Amberlyst-15 обладает сильнокислотными сульфогруппами, которые способны сильно диссоциировать в водной среде и образовывать существенный двойной электрический слой. Так протоны, а вернее протонированые формы растворителя (ионы гидроксония), могут свободно атаковать поверхность целлюлозы, не испытывая диффузионных и стерических затруднений. Это определяет специфический механизм кислотного катализа, объясняет эффективное разрушение кристаллической части целлюлозы, высокую активность катализатора в условиях низкоинтенсивного массопереноса. Окисленный углеродный катализатор, напротив, обладает гидроксильными и карбоксильными кислотными группами, которые слишком слабы для образования выраженного диффузного слоя протонов. По этой причине преобладает механизм общего кислотного катализа, что приводит к диффузионным и стерическим затруднениям, низкой интенсивности разрушения кристаллической части целлюлозы.

Обнаруженные закономерности важны для понимания механизма гидролиза углеводов на перспективных твёрдых кислотных катализаторах. Интересным для дальнейшего изучения является зависимость взаимодействия твёрдого субстрата и твёрдого катализатора при различных типах и интенсивностях перемешивания.

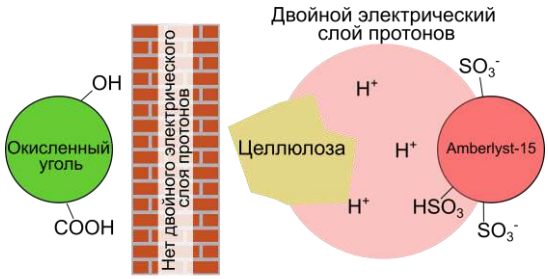


Рис. 2. Схематическое описание различий взаимодействия целлюлозы с катализаторами: слабокислотным окисленным углем (Sib450) и сильнокислотной сульфоновой смолой (Amberlyst-15).

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект FWES-2021-0012; номер регистрации в ЕГИСУ 121031500209-6).

Литература

1. N. V. Gromov, T. B. Medvedeva, O. P. Taran, M. N. Timofeeva and V.N. Parmon, *Kataliz v promyshlennosti* 2020, **20**, 234.
2. N. Tarabanko, V. E. Tarabanko, S. V. Kukhtetskiy and O. P. Taran, *ChemPhysChem* 2019, **20**, 706.

СЕРЕБРЯНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ CeO_2 и MnO_2, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

Грабченко М.В.[1], *Харламова Т.С.*[1], *СавенкоД.Ю.*[1], *Greca E. La*[2], *Pantaleo G.*[2], *Кибис Л.С.*[3], *Стонкус О.А.*[3], *Водянкина О.В.*[1], *Liotta L.F.*[2]

[1]*ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия*
[2]*Institute for the Study of Nanostructured Materials, 90146, Via Ugo La Malfa, 153, Palermo, Italy*
[3]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

В настоящее время наибольшее распространение получили двигатели внутреннего сгорания (ДВС), в том числе дизельные, благодаря их высокому КПД и надежности. Однако основным недостатком ДВС является выброс выхлопных газов, представляющих серьезную угрозу как окружающей среде (повышение концентрации озона в атмосфере и образование кислотных дождей), так и здоровью человека (содержат твердые частицы сажи и оксиды азота NO, NO_2 и N_2O) [1]. Существует несколько способов снижения выбросов NO_x, одним из которых является селективное каталитическое восстановление углеводородами или спиртами (HC- или HCO-SCR соответственно) [2]. Основным преимуществом таких реакций является использование газовых смесей, близких по составу к выхлопным газам; таким образом можно одновременно уменьшить выбросы углеводородов/спиртов, являющихся летучими органическими соединениями (ЛОС), и NO_x без подачи дополнительных восстановителей [3]. Кроме того, этот процесс может быть полезной альтернативой коммерческим процессам с использованием NH_3 или мочевины в качестве восстановителей [4].

Среди различных носителей, используемых в SCR NO_x, особое внимание привлекают оксиды марганца и CeO_2. Высокая эффективность катализаторов на основе CeO_2 обусловлена его кислотными центрами Льюиса, уникальными окислительно-восстановительными свойствами и высокой способностью аккумулировать кислород. Оксиды на основе марганца являются перспективными благодаря их высокой активности (конверсии NO и селективности по азоту) в процессе SCR-NH_3.

Настоящая работа посвящена синтезу и детальному исследованию порошковых катализаторов на основе серебра в качестве активной фазы, нанесенных на оксиды Ce, Mn и $CeMnO_x$, и изучению их каталитической активности в селективном восстановлении NO_x пропиленом и этанолом (C_3H_6-SCR и EtOH-SCR). Для синтеза оксидных носителей был выбран цитратный золь-гель метод, а для приготовления Ag-катализаторов – пропитка по влагоёмкости с использованием $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ с последующим прокаливанием в токе воздуха. Цитратный золь-гель метод позволяет получать носители с требуемым элементным и фазовым составом, оптимальной удельной поверхностью и распределением пор по размерам, структурно-текстурными характеристиками. Приготовленные образцы исследованы комплексом методов, включая РФА, низкотемпературную адсорбцию N_2, РФА, КР, ПЭМ/ЭДС и РФЭС. Для оценки активности в NO SCR были проведены каталитические тесты с использованием пропилена и этанола. В случае C_3H_6-SCR реакционная смесь состояла из 1000 ppm NO, 3600 ppm C_3H_6, 10 об.% O_2, 2,9 об.% H_2 в He; в то время как EtOH- SCR проводили с использованием реакционной смеси, состоящей из 1000 ppm NO, 2 об.% C_2H_5OH и 10 об.% O_2 в He.

Было показано, что использование $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ в качестве предшественника серебра для приготовления Ag-катализаторов позволяет обеспечить сильное взаимодействие между Ag и носителем, что приводит к стабилизации катионов серебра (Ag^+) и/или окисленных серебряных кластеров ($Ag_n^{\delta+)}$ в качестве активных частиц на поверхности катализатора. Используемые подходы в синтезе обеспечили формирование в $CeMnO_x$ характерной «лоскутной» доменной микроструктуры (рис.1), которая наряду с наличием хорошо диспергированных частиц $Ag^+/Ag_n^{\delta+}$, сильно взаимодействующих с носителем, позволила получить катализатор с более высокой активностью в процессах C_3H_6-SCR и EtOH-SCR по сравнению с катализаторами Ag/CeO_2 и Ag/MnO_x.

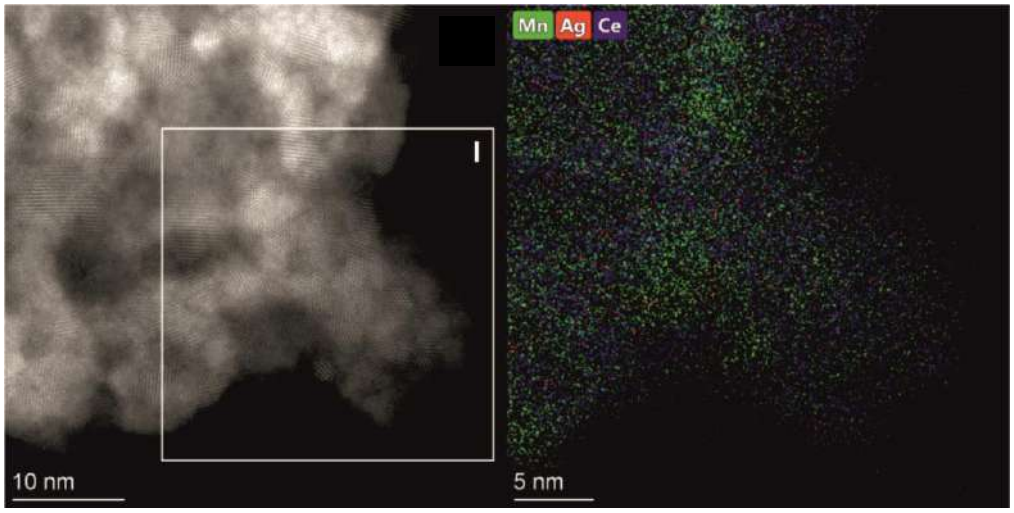


Рис. 1. Изображение HRTEM и картирование EDX высокого разрешения, полученные из указанной области I для образца $Ag/CeMnO_x$.

Таким образом, NO SCR-активность Ag-катализаторов на основе Ce, Mn и $CeMnO_x$ в присутствии C_2H_5OH и C_3H_6 сильно зависит от природы восстановителя, состава носителя, а также от степени окисления и размера частиц серебра. Катализаторы с равномерно распределенными частицами Ag^+ и/или $Ag_n^{\delta+}$ наиболее активны в реакции NO-SCR, тогда как металлические кластеры Ag_n^0 ответственны за неселективное окисление этанола и пропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (проект № 075–15-2021–1388) и Министерства иностранных дел и международного сотрудничества Италии (Prot. MAE01538512021–10-26).

Литература

1. A. Boretti, *Front. Mech. Eng* 2019, **5**, 1.
2. M.A. Salaev, E.V. Kulchakovskaya, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina, *Appl. Catal. A* 2022, **644**, 118815
3. M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Environ. Int.* 2005, **31(3)**, 445.
4. D. Worch, W. Suprun, R. Gläser, *Catal. Today* 2011, **176(1)**, 309.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА С ГРАФИТОПОДОБНЫМ НИТРИДОМ УГЛЕРОДА

Дубровина В.Н.[1], *Ветрова М. А.*[1], *Кулебякина А.И.*[2], *Иванцова Н.А.*[1]

[1]*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская площадь, 9, г. Москва, Россия*
[2]*ООО «НПП «МЕЛИТТА», 17997, ул. Миклухо-Маклая, 16 / 10, г. Москва, Россия*

Очитка сточных вод является актуальной комплексной задачей современности. Обработка стоков с использованием ультрафиолетового (УФ) излучения является технологией, соответствующими принципам наилучших доступных технологий [1]. В настоящее время активно исследуются возможности фотолиза для разложения органических экополлютантов под действием УФ-излучения различных источников. В этом качестве чаще всего используют ртутные лампы низкого [2] и среднего [3] давления. Главным недостатком таких ламп является угроза попадания ртути в окружающую среду и требование специальных мер по утилизации отработанных ламп.

В последнее время все больший интерес вызывают импульсные ксеноновые лампы, как источники интенсивного излучения широкого спектра, перекрывающего всю УФ, видимую и ближнюю ИК-области (рис.1). Они экологичны, не содержат токсичных элементов, не требуют специальных мер обращения, как в случае с ртутьсодержащими источниками.

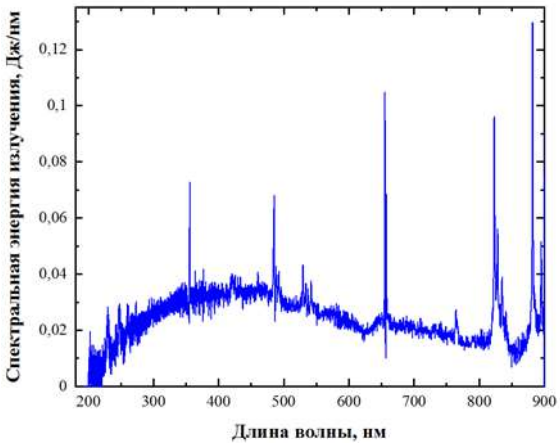


Рис. 1. Спектр излучения импульсной ксеноновой лампы

Главными ограничениями для широкого применения УФ-фотолиза является низкий квантовый выход [4]. Перспективным решением повышения эффективности процесса фотоокисления является использование фотокатализаторов.

В качестве фотокатализатора использовали синтезированный на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева графитоподобный нитрид углерода g-C_3N_4(Si). Образцы катализатора получали путем термического разложения меламина при 500˚ С и выдержкой при заданной температуре 4 часа с допированием оксида кремния в бескислородной среде для повышения дисперсности частиц и замедлению скорости. Полученный порошок светло-желтого цвета тщательно перетирали в агатовой ступке.

Облучение раствора проводили по схеме параллельного пучка. Модельный раствор метиленового синего (начальная концентрация 1,2 мг/л) помещали в стеклянный стакан под ультрафиолетовую лампу. Объем пробы составил 450 мл. Толщина оптического слоя – 6 см. Расстояние от источника излучения до слоя раствора – 20 см. Концентрации фотокатализатора в растворах варьировались от 0 до 1500 мг/л. Во время облучения раствор непрерывно перемешивался. Концентрацию метиленового синего определяли спектрофотометрически по градуировочной зависимости на длине волны 663 нм. Для каждой серии экспериментов прописывали исходный спектр модельного раствора (до ввода фотокатализатора) и спектр после добавления расчетной дозы фотокатализатора, чтобы учесть погрешность, вносимую присутствием фотокатализатора.

Результаты экспериментов показали, что добавление фотокатализатора способно значительно повысить скорость деструкции (рис. 2). Эффективная константа скорости разложения целевого загрязнителя возрастала более чем в 3 раза при добавлении 1,5 г/л катализатора по сравнению с фотолизом.

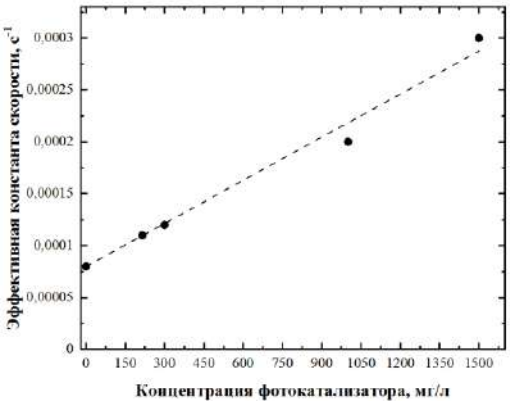


Рис. 2. Зависимость константы скорости разложения метиленового синего от концентрации фотокатализатора

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что графитоподобный нитрид углерода g-C_3N_4(Si) при совместном использовании с импульсной ксеноновой лампой повышает эффективность фотоокисления метиленового синего. Данный процесс требует дальнейшего исследования.

Литература

1. Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 47 – 2017. Бюро НДТ, 2017.

2. Sandra Sanches, Maria T. Barreto Crespo, Vanessa J. Pereira. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes // water research. 2010.

3. Silvio Canonica, Laurence Meunier, Urs von Gunten. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water // WAT ER R E S E ARCH, 2008.

4. Parsons S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2004.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА АКТИВАЦИИ АНОДНЫХ НАНОТРУБЧАТЫХ ПЛЁНОК TiO_2 НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Зосько Н.А.[1], *Кенова Т.А.*[1], *Александровский А.С.*,[2,3] *Таран О.П.*[1,3]

[1]*ИХХТ СО РАН-обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50/24, г. Красноярск, Россия;*
[2]*ИФ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50/38, г. Красноярск, Россия;*
[3]*СФУ, 660041, пр-т Свободный, 79, г. Красноярск, Россия.*

Нанотрубки TiO_2, получаемые методом электрохимического анодирования титановой фольги, являются эффективной структурой для фотокаталитического разложения воды. Большая площадь поверхности и одномерная ориентированная вертикально к подложке архитектура TiO_2 нанотрубок, способствует образованию развитой границы электрод/электролит и более быстрому переносу фотогенерированных носителей заряда. Тем не менее, существует два основных недостатка, препятствующих их применению в качестве эффективного фотоанода для разложения воды: низкая активность в видимой части солнечного спектра ввиду широкой запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза) и высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар. [1]

Введение вакантных состояний Ti^{3+} и/или кислорода приводит к улучшению абсорбционной способности и электронной проводимости, и, как следствие, повышению фотокаталитической активности электродов на основе наноструктурированного TiO_2. Для создания O_2-дефицитных наноструктур диоксида титана применяют различные методы восстановления, включая высокотемпературное гидрирование и электрохимическое восстановление при потенциалах выделения водорода. [2]

В работе представлены сравнительные результаты активности наноструктурированных анодных пленок TiO_2, гидрированных методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), либо высокотемпературным восстановлением в атмосфере водорода, а также нативной TiO_2 наноструктуры.

Электрохимическое гидрирование образцов анодного наноструктурированного TiO_2 проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в области потенциалов от–1.5В до 2В (х.с.э.) при скорости развертки 100 мВ/с в 1М растворе КОН и 0,5М растворе Na_2SO_4. Высокотемпературное гидрирование (450°С) проводили в атмосфере чистого водорода.

Фотоактивность электродов в реакции разложения воды оценивали путем измерения плотности фототока и количества выделившегося водорода, определяемого с помощью волюметрического метода. Установлено, что активация электродовкак методом ЦВА, так и высокотемпературным гидрированием приводит к увеличению плотности фототокав 2-7 раз при использовании УФ и в 4-6 раз при облучении видимым светом по сравнению с фототоком исходного образца. Количество выделившегося водорода при УФ облучении в 5,4-6,8 раз больше для гидрированных образцов по сравнению с исходными нанотрубками.

При помощи метода электронного парамагнитного резонанса исследована природа и стабильность поверхностных и объёмных спин-активных дефектов в исходном и допированных образцах. Для получения данных по рекомбинации электронно-

дырочных пар был использован метод время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии.

Для оценки стабильности работы исходного и гидрированных электродов при непрерывном облучении УФ или видимым светом были получены $i - \tau$ зависимости в течение 3 – 5 часов при потенциале 0,2 В (х.с.э.).

Литература

1. Palmas S., Polcaro A. M., Ruiz J. R., Pozzo A. D., Mascia M., Vacca A., TiO2 photoanodes for electrically enhanced water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35. p. 6561-6570.
2. Yang Y., Liao J., Li Y., Cao X., Li N., Wang C., Lin S., Electrochemically self-doped hierarchical TiO2 nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study, *RSC Advances*, 2016, vol. 6, № 52. p. 46871-46878.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ КОНВЕРСИИ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОН В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНОГО ZrO_2/SBA-15 КАТАЛИЗАТОРА

Ионин В.А.[1,2], *Сычев В.В.*[1,2], *Таран О.П.*[1,2]

[1]*ИХХТ СО РАН-обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50 стр. 24, г. Красноярск, Россия*
[2]*СФУ, 660041, пр-т Свободный, 79, г. Красноярск, Россия*

Существующая тенденция переработки растительной биомассы каталитическими методами позволяет получить широкий ассортимент химических соединений [1, 2] среди которого можно отметить молекулу-платформу, обладающую огромным потенциалом – гамма-валеролактон (ГВЛ).

ГВЛ стабилен, смешивается с водой в любых соотношениях и не формирует азеотропов [3], что позволяет рассматривать его как перспективный растворитель, сырье для производства биотоплив, биополимеров, а также находит применение как в пищевой, так и в фармацевтической отраслях промышленности. Одним из методов получения ГВЛ является прямое гидрирование левулиновой кислоты (ЛК) с использованием металлов платиновой группы в качестве катализаторов, что, однако сказывается на стоимости процесса.

В данной работе использован альтернативный метод получения ГВЛ с реализацией механизма каталитического переноса водорода по реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея (трансферное гидрирование). Одними из наиболее перспективных катализаторов переноса водорода считаются оксиды Zr, которые используются в разнообразных формах (как нанесенными на оксиды алюминия, кремния и ряд других носителей, так и в виде массивных катализаторов) [2].

В работе [4] предложено использовать в качестве катализатора обсуждаемого процесса композит ZrO_2/SBA-15 и выявлено, что определяющими факторами активности катализатора являются его кислотность и содержание ZrO_2. Для выполнения экспериментальной и математической оптимизации процесса каталитического переноса водорода выбран катализатор, синтезированный методом импрегнирования, содержащий 15 мас.% ZrO_2.

Для изучения влияния независимых переменных на выход ГВЛ и степень разложения изопропилового спирта (ИПС) в каталитическом процессе, использовали центральный композиционный план (ЦКП) с двумя переменными факторами: температура (нижний и верхний уровень 160 и 200 °С), навеска катализатора (нижний и верхний уровень 0,2 и 0,8 г). Уровни факторов основаны на данных, полученных в результате предварительных испытаний. ЦКП, состоящий из 2-факторного 2-уровневого плана, включал в себя 13 экспериментальных точек – 4 точки, дополненных 4 звездными точками с плечом, равным 1, и 5 точками в центре плана, отобранных для воспроизводимости.

В результате работы обнаружено, наибольшее влияние переменных факторов гидрирования (температура процесса и навеска катализатора) ЛК в ГВЛ переносом водорода в среде ИПС на выход целевого продукта, в то время как их совместное влияние на процесс оказывает гораздо меньший эффект. Дисперсионный анализ выявил высокие коэффициенты детерминации для выхода ГВЛ, тем самым подтверждая соответствие данных регрессионных моделей экспериментальным.

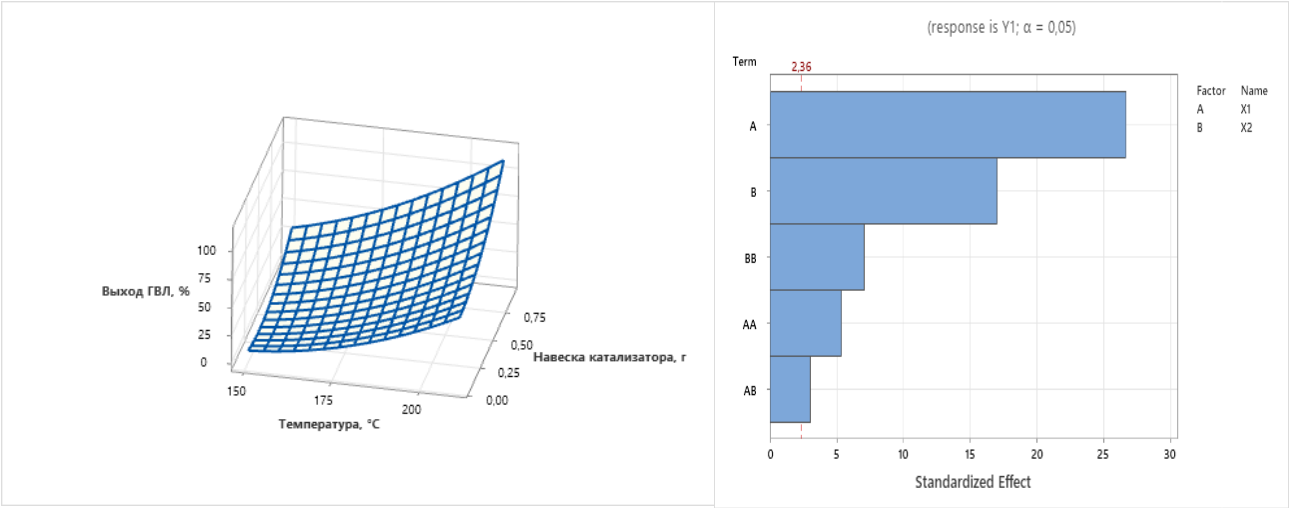


Рис. 1. Поверхность отклика значений выхода ГВЛ в зависимости от температуры гидрирования, навески катализатора, а также диаграмма значимости факторов

Для определения оптимальных условий процесса, использовали метод, основанный на функции желательности Деррингера для оптимизации двух откликов с разными целями. При этом, индивидуальная желательность для каждого отклика достигнута путем постановки целей. Первая цель – максимальный выход ГВЛ; вторая – минимальное разложение ИВС.

Регулируя коэффициенты важности и диапазон откликов в соответствии с заданной целью, определены оптимальные условия (температура – 176,1 °C, навеска катализатора 0,9242 г), обуславливающие максимальный выход ГВЛ – 61,1 % с минимальным показателем разложения ИПС – 15,5 %. Полученные результаты были подтверждены проведением дополнительных опытов. Экспериментальные значения в оптимизированных условиях достаточно хорошо коррелировали с прогнозируемыми.

Работа выполнена при финансовой поддержке FWES-2021-0012. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература

1. Venderbosch R. H. *ChemSusChem* 2018, **8(8)**, 1306–1316.
2. Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N. *Sustainable Catalysis for Biorefineries* 2018, 25–64.
3. Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2018, **92(6)**, 1125–1135
4. В.В. Сычев, Ю.Н. Зайцева, А.О. Еремина, О.В. Шабанова, С.Д. Кирик, В.Н. Панченко, О.П. Таран, *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2022, **15(1)**,137-155.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛА

Исакова К.А., Тугульдурова В.П.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

2-метилимидазол (2-МИ) используется в синтезе фармацевтических субстанций, биологически активных веществ, противопаразитных средств, а также является катализатором некоторых органических реакций [1,2].

Одним из наиболее известных способов получения 2-метилимидазола является метод Дебу, основанный на конденсации глиоксаля, ацетальдегида и аммиака в водном растворе [3].

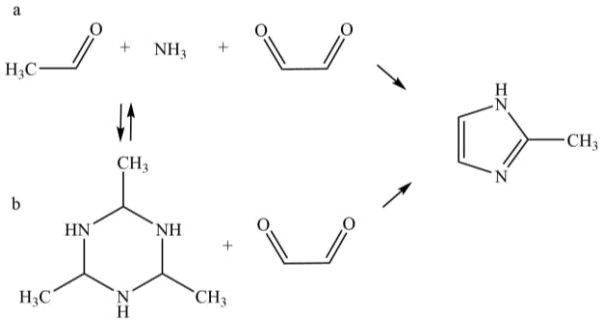


Рис. 1. Схема образования 2-МИ при реакции ацетальдегида, аммиака и глиоксаля (a) и ТГТ и глиоксаля (b) в водном растворе

Несмотря на многочисленные исследования в химии имидазолов, системное изучение кинетики образования 2-метилимидазола с точки зрения природы используемых реагентов и факторов, влияющих на скорость образования и состав конечной смеси до настоящего времени не проведено. Данные о влиянии значения pH на кинетические параметры не установлены.

Таким образом, данная работа была направлена на определение влияния pH на кинетические параметры процесса образования 2-метилимидазола с использованием метода ЯМР-спектроскопии *in situ*.

При установлении кинетических параметров реакции образования 2-метилимидазола в качестве синтетического эквивалента ацетальдегида и аммиака для реакции с глиоксалем был использован аддукт ацетальдегида и аммиака – 2,4,6-триметил-1,3,5-гексагидротриазин тригидрат (ТГТ). Кинетический эксперимент проводили на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD, 400 MHz, для контроля значений pH реакционной смеси был использован pH-метр/иономер ИТАН. Для эксперимента были взяты растворы ТГТ и глиоксаля с молярной концентрацией 0,6 моль/л, снижение pH достигалось за счет введения в систему соляной кислоты различных концентраций. В ходе кинетического эксперимента к реакционную емкость вносили заданный объем глиоксаля и соляной кислоты, после чего добавляли раствор ТГТ (в соотношении $n_{ТГТ}$:$n_{ГО}$ равном 1:1). Время введения в систему ТГТ отмечали, как время начала реакции. Далее отбирали пробу из реакционной смеси и переносили в ампулу, содержащую с D_2O и внутренний стандарт – ДМСО. После чего ампулу помещали в ЯМР-спектрометр, где вели запись спектров на всем промежутке времени протекания реакции, параллельно контролируя изменение pH на приборе.

Предложенный подход позволил впервые установить основные кинетические параметры (константа скорости, начальные скорости образования продукта и расхода реагента, порядок реакции, энергия активации).

Установлено, что ТГТ стабилен в водном растворе при значениях pH близких к 10, но диссоциирует на ацетальдегид и свободный аммиак при снижении pH до 7. Впервые были установлены основные кинетические параметры реакции при различных значениях pH, данные приведены в таблице 1. Энергия активации реакции составила 79,4 кДж/моль.

Таблица 1. Значения кинетических параметров реакции при различных значениях pH

pH	Мольное соотношение исходных компонентов $n_{ТГТ}:n_{го}$	$k_{ТГТ}\cdot 10^3$, $с^{-1}$	$W_0^{ТГТ}\cdot 10^3$, $моль\cdot л^{-1}\cdot с^{-1}$	$W_0^{2\text{-}МИ}\cdot 10^4$, $моль\cdot л^{-1}\cdot с^{-1}$	$n_{ТГТ}$
10,07	1:1	0,55	0,09	1,18	1
9,35	1:1	0,73	0,31	1,15	1
9,22	1:1	0,80	0,52	1,16	1
9,19	1:1	0,84	0,57	1,15	1
9,11	1:1	0,89	0,91	1,17	1

На рисунке 2 приведены значения кинетических параметров в зависимости от начального pH системы.

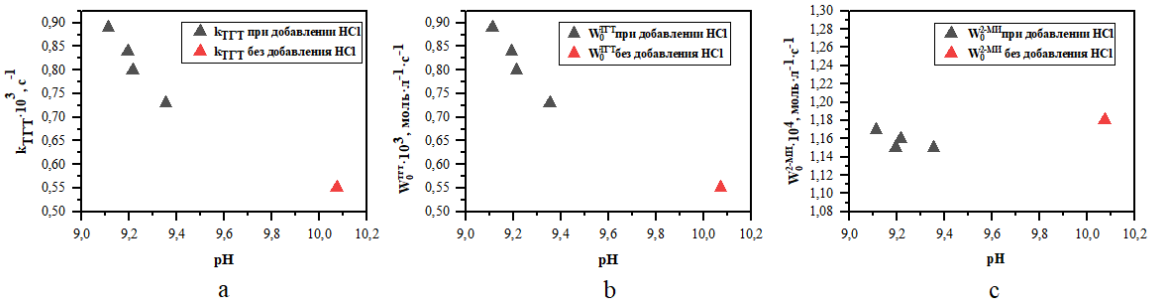


Рис. 2. (a) зависимость константы скорости реакции образования 2-МИ от начального pH системы, (b) зависимость начальной скорости расхода реагента (ТГТ) реакции с образования 2-МИ от начального pH системы, (c) зависимость начальной скорости образования продукта (2-МИ) от начального pH системы

Из рисунка видно, что при понижении pH среды ТГТ, находящийся с реакционной смеси, расходуется с большей скоростью, однако динамика изменения скорости образования целевого продукта практически не зависит от изменения pH. Это связано с тем, что ацетальдегид и свободный аммиак могут вступать в ряд побочных реакций, вследствие чего прямой корреляции между начальными скоростями расхода реагента и образования целевого продукта не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Литература

1. D. Edwards, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 1993, **31**, 9-20.
2. K. Shalini, P. Sharma, N. Kumar, *Der Chemica Sinica* 2010, **1**, 36-47.
3. V.Tuguldurova, O. Kotelnikov, R.Cheltygmasheva, A. Kotov, A. Fateev, A. Bakibaev, O. Vodyankina, *Journal of Structural Chemistry* 2020, **61**, 225-231.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Cu(Co, Mg)-СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

Кобзарь Е.О., Степанова Л.Н., Леонтьева Н.Н., Василевич А.В., Мироненко Р.М., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Лавренов А.В.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Каталитическое гидрирование фурфурола — важный промышленный процесс, который может быть использован для получения ценных химических соединений. Поэтому разработка активных, селективных и нетоксичных катализаторов для данной реакции является актуальной задачей [1]. Co- и Cu-содержащие катализаторы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) проявляют высокую активность и селективность образования фурфурилового спирта в гидрировании фурфурола. Известно о синергетическом эффекте между этими металлами при их одновременном присутствии в составе катализатора [2]. Введение Mg в состав таких систем, вероятно, позволит более тонко регулировать их физико-химические и каталитические свойства.

Целью данной работы был синтез Cu (Co, Mg)-слоистых гидроксидов с разным соотношением металлов, исследование их физико-химических свойств, а также установление зависимости между составом полученных на их основе катализаторов и их каталитическими характеристиками в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола.

Методом соосаждения получены слоистые гидроксиды CuAl, CoAl, CuCoAl и CuCoMgAl с соотношением M^{2+}/Al = 2, (где M^{2+}= Cu^{2+}, Co^{2+} и Mg^{2+}) при Cu/Co = 1, (Cu+Co)/Mg = 0.5, 1, 2, 3, путем постепенного добавления раствора смеси солей металлов к осадительной смеси при pH = 9.5 и температуре 60 °C. Структурные свойства всех полученных систем исследованы методом РФА.

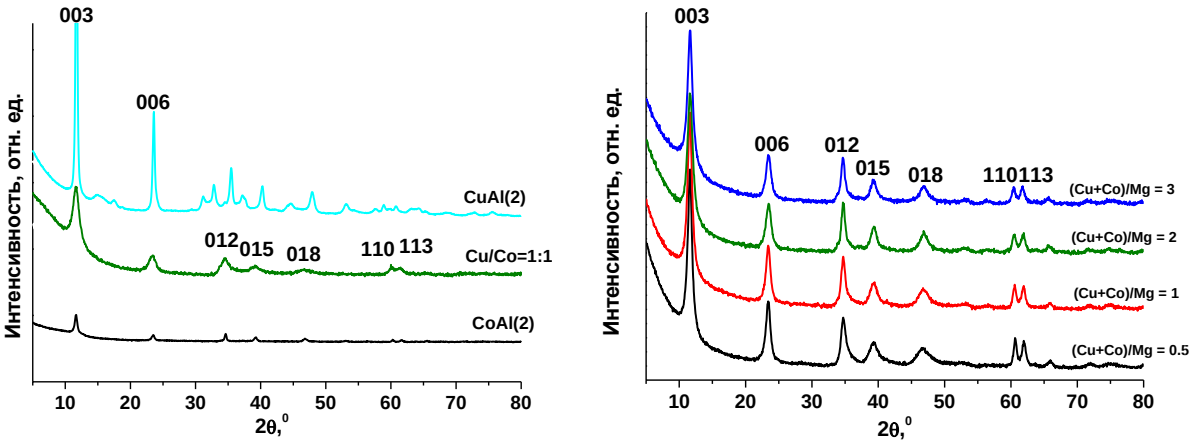


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов

На основании данных РФА установлено, что во всём исследуемом диапазоне соотношений системы соответствуют структуре СДГ (рис. 1). При введении в состав CuAl-СДГ ионов Co^{2+} (0.650 Å) и Mg^{2+} (0.720 Å), имеющих меньший ионный радиус,

чем у Cu^{2+} (0.690 Å), происходило уменьшение параметра решётки *a*. Значение параметра решетки *c* оставалось практически неизменным, что связано с постоянным зарядом слоёв и одинаковым количеством межслоевых анионов. Также происходило уменьшение размеров кристаллитов в направлениях *a* и *c*.

Процесс формирования смешанных оксидов был изучен методом термического анализа. Установлено, что разложение CuAl-СДГ происходило в одну стадию при 165 °C. Введение Co приводило к двухстадийному процессу разложения образцов в диапазоне низких (175-212 °C) и более высоких температур (250-255 °C). Первый пик соответствовал удалению межслоевой воды, а второй пик – дегидроксилированию слоёв и удалению межслоевых анионов. С увеличением содержания Co в составе образцов пики потери массы на ДТГ кривых сдвигались в область больших температур, что может свидетельствовать об увеличении их термической стабильности.

Подробно изучен процесс восстановления Co и Cu из состава образованных оксидов методом ТПВ. Для CuAl наблюдался один широкий пик с максимумом в области 230 °C, который соответствовал восстановлению Cu^{2+} до Cu^0. При введении Co в состав систем и увеличении его содержания наблюдалось появление двух пиков поглощения водорода в области низких (130-170 °C) и высоких (380-450 °C) температур. Вероятно, при более низкой температуре происходило одновременное восстановление Co_3O_4 до CoO и/или CuO до Cu^0. При более высокой температуре одновременное восстановление CoO до Co^0 и/или смешанных CuCo-оксидов до металлического состояния.

При исследовании методом ПЭМ смешанных оксидов, восстановленных при 800 °C, показано, что для образца $CuAlO_x$ на поверхности присутствуют тёмные частицы размером от 20 до 100 нм, которые состоят из меди, и светлые конгломераты оксида алюминия. На поверхности образца $CuCoAlO_x$ наблюдались частицы меди размером 20-100 нм и CoAl-оксида со структурой смешанной шпинели размером 3-5 нм. Для образца $CoAlO_x$ частицы имеют структуру типа «ядро-оболочка», где «ядро» соответствует частицам Co со средним размером 25.3 нм, а «оболочка» размером 3.5 нм содержит как Co, так и Al.

Изучены каталитические свойства систем в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола при варьировании времени (1 и 5 ч) и природы растворителя (вода и этанол). Согласно полученным данным, степень превращения фурфурола возрастала с увеличением содержания кобальта в составе катализатора при использовании воды в качестве растворителя. Степень превращения фурфурола также увеличивалась при замене растворителя на этиловый спирт. Данный результат может свидетельствовать о синергетическом эффекте между Cu и Co в присутствии спирта. Увеличение времени реакции до 5 ч также способствовало увеличению степени превращения фурфурола вне зависимости от используемого растворителя. Селективность образования фурфурилового спирта для всех катализаторов составляла более 80 %.

Авторы выражают благодарность Муромцеву И.В. за помощь в исследовании физико-химических свойств катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-20040, https://rscf.ru/en/project/22-23-20040/, и гранта в форме субсидии, предоставленного из бюджета Омской области.

Литература

1. C.M. Cai, et al., *J. Chem. Technol. Biotechnol* 2013, **89**, 2.
2. L.N. Stepanova, et al., *Eng* 2022, **3**, 400.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Ni/(Ni+Mo) НА АКТИВНОСТЬ, СТАБИЛЬНОСТЬ И ВЫХОД ИЗО-АЛКАНОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА КАТАЛИЗАТОРАХ NiMo/ZSM-23

Ковалевская К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Яковлев В.А.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

В связи текущей политикой снижения выбросов парниковых газов, биотоплива привлекают внимание в качестве замены традиционным ископаемым топливам [1]. Одним из подходов получения биотоплив является гидродеоксигенация растительных липидов, которая позволяет удалять кислород из жирных кислот с получением линейных углеводородов. Для улучшения низкотемпературных характеристик получаемых топлив, а также повышения октанового числа, целесообразно проведение процесса гидроизомеризации линейных алканов [2].

Типичными каталитическими системами для стадии ГДО являются катализаторы на основе благородных металлов, а также сульфидированные на основе молибдена и никеля. Однако они имеют свои недостатки. Для стадии гидроизомеризации необходимо наличие кислотных центров на поверхности катализатора. Такими центрами обладают различные оксиды, цеолиты, силикалюмофосфаты и мезопористые материалы. Поэтому для стадии гидроизомеризации используются металлические катализаторы на кислотных носителях. Поскольку каталитические системы для этих стадий схожи, то актуальным является объединение этих этапов в одностадийный процесс. На настоящий момент актуально исследование никельсодержащих катализаторов на цеолитах для процесса гидрооблагораживания растительных липидов [2]. Такие катализаторы проявляют активность, однако они подвержены дезактивации. Одним их подходов к увеличению стабильности данных систем является модифицирование активного компонента различными металлами [3]. При этом увеличение активности и стабильности катализатора достигается при оптимальном соотношении металлов. А в совместном процессе ГДО+ГИ состав катализатора должен обеспечивать приемлемый выход целевых продуктов – изо-алканов.

Было приготовлено две серии катализаторов на цеолите ZSM-23 – с фиксированным количеством никеля в катализаторе (1-ая серия) и с фиксированным количеством активного компонента в катализаторе (2-ая серия). Все катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоёмкости последовательно – сначала наносился никель, затем молибден. Далее образцы высушивались при 120 °C, прокаливались и восстанавливались при 550 °C в токе водорода. Образцы исследовались в процессе гидропереработки смеси жирных кислот в проточном реакторе при 300 °C при давлении 2,5 МПа в течение 10 часов при нагрузке на катализатор 8,4 $ч^{-1}$. Катализаторы до и после процесса были исследованы методами низкотемпературной адсорбции N_2, ТПВ, РФА, UV-vis, РФлА, РФЭС.

Показано, что варьирование соотношения металлов (Ni/(Ni+Mo)) двумя способами – при фиксированном количестве никеля и при фиксированном количестве металлической фазы – дает схожие зависимости активности катализаторов и их селективности по отношению к изо-алканам. Последовательная пропитка по влагоёмкости с промежуточным прокаливанием никелевого образца не позволяет получать катализаторы с совместной Ni-Mo фазой. Несмотря на это, биметаллические катализаторы проявляют более высокую активность, чем монометаллические никелевые катализаторы. Это происходит за счет дополнительной активации

кислородсодержащих соединений на частицах молибдена. Модифицирование молибденом снижает дезактивацию (рассчитывалась как ($X_{макс}$ - $X_{мин}$)*100 %/$X_{макс}$) катализаторов за счет преимущественной сорбции предшественников углеродистых отложений на частицах молибдена. Оптимальным соотношением металлов в обеих сериях оказалось значение равное 0,75. Данный катализатор показал наивысшую среди всех образцов конверсию, стабильность и выход изо-алканов (***Рис. 1***). По-видимому, данный образец обладает оптимальным соотношением доступных центров никеля, молибдена и кислотных центров носителя.

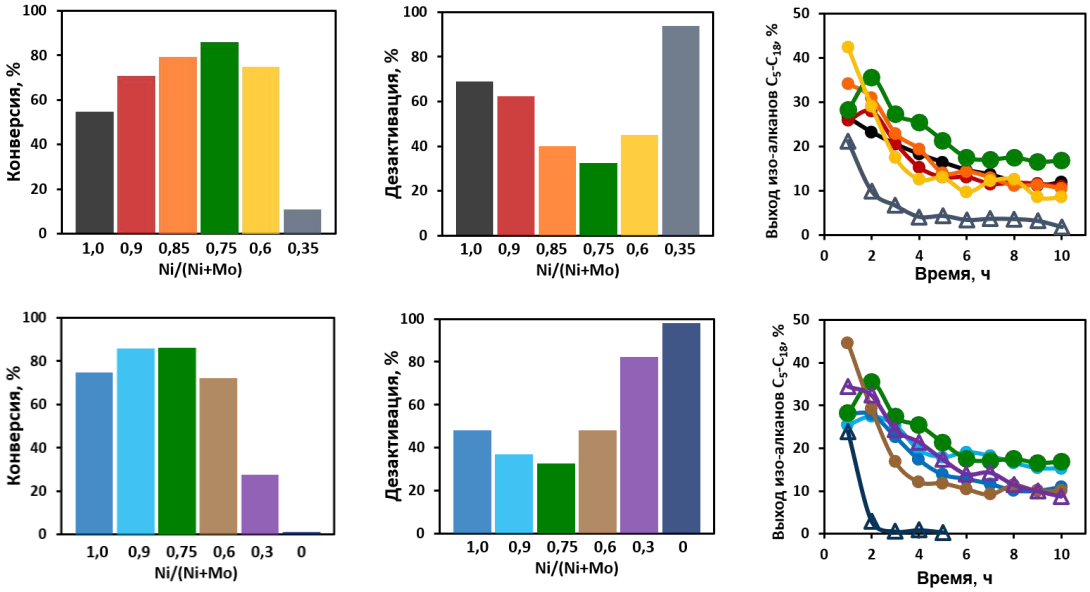


Рис. 1 – Конверсия смеси жирных кислот, дезактивация и выход изо-алканов, достигаемые на Ni-Mo/ZSM-23 катализаторах (T = 300 °C, P = 25 бар, WHSV = 8,4 $ч^{-1}$) – верхний ряд – 1-ая серия, нижний ряд – 2-ая серия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

Литература:

1. C. Kordulis, K. Bourikas, M. Gousi, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, *Appl. Catal. B Environ.* **181** (2016) 156–196.
2. P.M. Yeletsky, R.G. Kukushkin, V.A. Yakovlev, B.H. Chen, *Fuel* **278** (2020) 1–83.
3. A.N. Kay Lup, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, *J. Ind. Eng. Chem.* **56** (2017) 1–34.

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ НА $LaNiO_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ: ЭФФЕКТ ПРОМОТИРОВАНИЯ

Коваленко Е.Н.[1,2], *Матус Е.В.*[1,2], *Сухова О.Б.*[2], *Ушаков В.А.*[2], *Яшник С.А.*[2], *Керженцев М.А.*[2]

[1]*НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Каталитическая конверсия метана в водородсодержащий газ является основным процессом химической переработки природного газа. Мировой спрос на водород составляет порядка 90 млн т, из которых 54 млн т получают путем риформинга природного газа [1]. Процесс включает реакции парового и углекислотного риформинга, парциального окисления метана. Определенные преимущества имеют комбинированные процессы риформинга, в частности, автотермический риформинг (АТР, реакция 1) и пароуглекислотный риформинг (ПУР, реакция 2) метана [2]. Они характеризуются высокой энергоэффективностью и возможностью гибкого регулирования мольного соотношения H_2/CO в продуктах реакции.

$$2CH_4 + H_2O + 0.5O_2 \leftrightarrow 2CO + 5H_2 \qquad (1)$$

$$2CH_4 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow 3CO + 5H_2 \qquad (2)$$

В качестве коммерческих катализаторов для процессов риформинга метана используются нанесенные на различные носители (Al-Ca-O, Al-Mg-O, Al-La-O) никелевые катализаторы, которые, в зависимости от условий проведения процесса, могут содержать различные добавки [3]. Для достижения высоких и стабильных показателей процесса актуальным является усовершенствование формулы и способа приготовления никелевых катализаторов. Настоящая работа посвящена исследованию процессов АТР и ПУР метана в присутствии $LaNiO_3$-катализаторов, модифицированных добавками Pt, Pd, Re, Mo или Sn.

Катализаторы получали цитратным золь-гель методом при постоянном мольном соотношении промотор/никель равном 0.01. Содержание никеля в прокаленных при 850°С катализаторах составляло ~25 мас. %, промотора – 0.4–0.8 мас. %. Для активации образцы перед реакцией восстанавливали in situ при 800°С в токе H_2/Ar. Исследование конверсии метана в водородсодержащий газ проводили в проточном реакторе в температурном диапазоне 600–900°С, 1 атм, скорости газового потока 24000 $ч^{-1}$, составе исходной смеси CH_4:O_2:H_2O:He = 1:0.75:1:2.5 (АТР); CH_4:CO_2:H_2O:He = 1:0.81:0.38:2.8 (ПУР). Образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Показано, что катализаторы до реакции представляют собой сложные оксиды со структурой перовскита, параметр ячейки которой не зависит от типа добавки, что ожидаемо, учитывая ее низкое содержание. Удельная поверхность образцов ($S_{уд.}$) составляет ~ 5 $м^2$/г, за исключением Re-содержащего образца, $S_{уд.}$ которого несколько выше и равна ~ 9 $м^2$/г. Установлено, восстановление катализаторов происходит в температурном диапазоне от 100 до 600°С, в две стадии, что типично для перовскитных систем [4]. Положение максимумов на кривых температурно-программируемого восстановления зависит от типа промотора и смещается в область более высоких температур в следующем порядке Pd < Mo < Re ~ Sn < Pt. После активации катализаторы содержат фазы металлического никеля (область когерентного рассеяния ~ 25 нм), оксида и гидроксида лантана, что свидетельствует о разрушении твердого раствора и образовании каталитически активных металлических Ni частиц.

Катализаторы проявляют высокую активность в процессах АТР и ПУР метана. Показано, что с увеличением температуры конверсия реагентов и выход водорода увеличиваются, приближаясь к термодинамически равновесным значениям (Таблица 1). Выявлено, что тип промотора оказывает влияние на показатели процесса. При 700°С в случае реакции АТР метана выход водорода увеличивается в ряду промоторов Pt < Sn < Mo < Pd < Re, а в случае ПУР метана в ряду промоторов Sn < Mo < Pt < Pd < Re. В обоих процессах наиболее активными катализаторами оказались Pd- и Re-содержащие образцы.

Установлено, что в образцах после реакции АТР метана углеродистые отложения отсутствуют и наблюдаются фазы Ni, NiO и La-Ni-O, количество которых определяется типом промотора. В ходе реакции ПУР метана фазовый состав катализаторов сохраняется, но образуются углеродистые отложения, количество которых меньше в промотированных образцах.

Таблица 1. Показатели реакций АТР и ПУР метана на $LaNiO_3$ катализаторах.

Промотор	Температура реакции, °С	АТР		ПУР	
		X_{CH4}	Y_{H2}	X_{CH4}	Y_{H2}
равновесные значения	700	99	65	92	83
	850	100	62	99	94
без промотора	700	67	28	70	88
	850	95	42	97	99
Pt	700	45	1	56	59
	850	81	36	74	80
Pd	700	68	29	54	71
	850	100	52	89	99
Re	700	81	34	73	87
	850	100	49	99	99
Mo	700	65	27	40	52
	850	97	37	73	76
Sn	700	48	6	24	33
	850	92	36	77	74

Таким образом, исследована конверсия метана в водородсодержащий газ в присутствии промотированных $LaNiO_3$ катализаторов. Показано влияние промотора на активность катализаторов, их устойчивость к реокислению и образованию углеродистых отложений. Выявлены перспективные составы катализаторов, проведено сопоставление их физико-химических и функциональных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. Global Hydrogen Review 2022. International Energy Agency 2022.
2. И.В. Седов, И.А. Макарян, *Российский химический журнал* 2021, **65**, 62.
3. Л. Г. Пинаева, А.С. Носков, *Катализ в промышленности* 2021, **21**, 308.
4. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov et al, *Applied Catalysis A: General* 2014, **481**, 104.

НАНЕСЕННЫЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ

Кузнецова А.Д.[1,2], *Бадмаев С.Д.* [1], *Снытников П.В.* [1], *Собянин В.А.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

В настоящее время энергоустановки на базе топливных элементов рассматриваются как альтернативные и экологически чистые источники электрической энергии. Топливные элементы с протон-обменной мембраной (ПОМ ТЭ) являются наиболее коммерциализованными среди известных электрохимических генераторов. Топливом для ПОМ ТЭ является водородсодержащий газ, который может быть получен посредством каталитической конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений.

Метанол является биржевым сырьем с развитой инфраструктурой и рассматривается в качестве перспективного сырья для получения водорода. Так же необходимо отметить, что метанол отличается от традиционных углеводородов низкой температурой превращения, а также отсутствием примесей соединений серы, которые являются ядом для большинства катализаторов. Среди способов получения водородсодержащего газа из метанола, паровая конверсия приводит к наибольшему содержанию водорода в продуктах.

В докладе обсуждаются каталитические свойства нанесенных медьсодержащих систем - $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ для паровой конверсии метанола, а также их физико-химические характеристики, полученные с использованием различных методов: ТПВ, РФА, ПЭМВР, EDX и ИКС.

$CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости $\gamma-Al_2O_3$ раствором нитратов меди и церия. Полученные образцы сушили при 100 °C, прокаливали при 400°C в течение 2 ч. Катализаторы исследовали в паровой конверсии метанола при атмосферном давлении в проточном стеклянном U-образном реакторе в интервале температур 200-350°C. Состав исходной реакционной смеси и продуктов реакции определяли с помощью газового хроматографа «Хромос-1000» (Россия), снабженного двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

На Рис. 1 приведены температурные зависимости конверсии метанола и концентрации продуктов при протекании паровой конверсии метанола на $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ и промышленного $CuZnAlO_x$ катализаторах.

В целом, приведенные на Рис.1 результаты свидетельствуют о том, что нанесенный медьсодержащий катализатор $CuO-CeO_2/\gamma-Al_2O_3$, так же как промышленный $CuZnAlO_x$ катализатор, при температуре до 300ºC обеспечивает практически полную конверсию метанола в обогащенную водородом газовую смесь. Следует отметить, что получаемая

газовая смесь содержит не более 2 об.% CO, что позволяет использовать такую смесь для питания высокотемпературных ПОМ ТЭ без какой-либо очистки от CO.

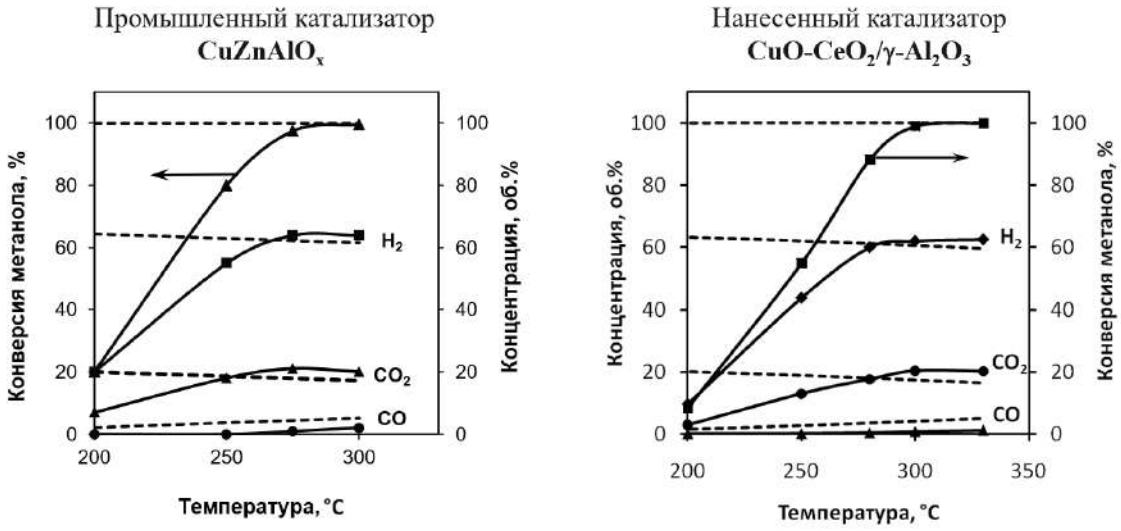


Рис. 1. Зависимости конверсии метанола и концентрации H_2, CO_2 и CO от температуры при протекании паровой конверсии метанола на катализаторах $CuO\text{-}CeO_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $CuZnAlO_x$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №17-79-30071.

Литература

1. S.D. Badmaev, V.A. Sobyanin, *Catalysis Today* 2020, **348**, 9.
2. A. Pechenkin, S. Badmaev, V. Belyaev, V. Sobyanin, *Energies* 2019, **12**, 3577:1.

ГЕТЕРО/ГОМОГЕННАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА NHPI/TiO_2 КАК ЗЕЛЕНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Лопатьева Е.Р., Крылов И.Б., Терентьев А.О.

ИОХ РАН, 119991, Ленинский проспект 47, г. Москва, Россия

В последнее время все больше внимания уделяется созданию подходов, позволяющих использовать доступные гетерогенные фотокатализаторы в тонком органическом синтезе. Однако на пути решения этой задачи стоит несколько препятствий. Во-первых, большинство наиболее часто используемых гетерогенных полупроводниковых катализаторов активны только при облучении УФ излучением, из-за чего для их использования требуются дорогие источники света и специальное кварцевое лабораторное оборудование. Во-вторых, большинство гетерогенных фотокатализаторов уступает по эффективности известным гомогенным фотокатализаторам. Для снятия этих ограничений нами был предложен подход, в котором за счет сочетания гетерогенного катализатора (TiO_2) с гомогенным органокатализатором (N-гидроксифталимидом, NHPI) увеличивается эффективность, и одновременно появляется поглощение в видимой области спектра. Так, под действием синего света на поверхности оксида титана образуются реакционные фталимид-N-оксильные радикалы, способные диффундировать в раствор и катализировать реакции окисления [1] и окислительного сочетания [2].

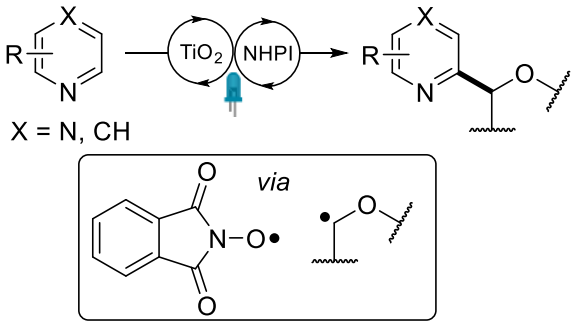


Рис. 1. Реакция Миниши в гетерогенной фотохимической системе NHPI/TiO_2

Нами было продемонстрировано применение разработанной гетеро/гомогенной фотокаталитической системы для мягкого окисления алкиларенов до гидропероксидов [1], а также для сочетания π-дефицитных аренов с простыми эфирами (реакции Миниши) [2]. Систему NHPI/TiO_2 возможно повторно использовать без значительных потерь в эффективности. Благодаря сочетанию гомогенного и гетерогенного катализаторов, селективностью реакций можно управлять, меняя их соотношение. Гибкость и управляемость системы делает ее новым удобным инструментом для широкого ряда фотокаталитических превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-13-00205).

Литература

1. I. B. Krylov, E. R.Lopat'eva, I. R. Subbotina, G. I. Nikishin, B. Yu, A. O. Terent'ev, *Chinese J. Catal*., 2021, **42**, 1700.
2. E. R.Lopat'eva, I. B. Krylov, O. O. Segida, V. M. Merkulova, A. I. Ilovaisky, A. O. Terent'ev *Molecules*, 2023, **28**, 934.

ПРОМОТИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2 В УГЛЕВОДОРОДЫ И ОЛЕФИНЫ

Мальцев Г.И., Докучиц Е.В., Минюкова Т.П.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Связывание CO_2 представляется актуальной задачей, так как деятельность человека приводит к повышению его содержания в атмосфере, что приводит к усилению парникового эффекта. Диоксид углерода можно утилизировать как путём закачки в отработавшие газовые месторождения, так и химически связать с получением различных ценных химических веществ: моноксид углерода, метан, высшие углеводороды, спирты, простые эфиры-и другие оксигенаты.

Диоксид углерода является весьма инертной молекулой, для эффективной активации которой требуется разработка специальных катализаторов. Наша работа заключается в разработке эффективного отечественного катализатора реакции конверсии CO_2 с водородом в углеводороды и олефины. Катализатор для данной реакции должен обеспечивать последовательное протекание реакции гидрирования CO_2 до CO и его последующее гидрирование с получением ценных продуктов. Наиболее эффективными в этой реакции являются Fe-катализаторы, которые могут быть промотированы калием для подавления метанирования, кобальтом и цинком для увеличения выхода углеводородов, и марганцем для увеличения выхода олефинов.

Были синтезированы катализаторы следующего состава: $K_{0.03}Fe$, $K_{0.03}FeCo_{0.18}$ и $K_{0.03}FeMn_{0.33}$. Синтезировано 2 серии образцов на волокнистом углероде, полученном карбонизацией целлюлозы, и γ-Al_2O_3, которые весьма инертны и обладают развитой поверхностью. Синтезированы также 2 образца сравнения на γ-Al_2O_3: $K_{0.03}Fe$, полученный путём многократной пропитки, и непромотированный железный катализатор. Волокнистый углерод, полученный из целлюлозы, является весьма доступным и дешёвым носителем, его применение может препятствовать дезактивации катализаторов. Катализаторы готовились методом однократной пропитки по избытку пропиточного раствора.

Каталитические исследования выполнены в смеси CO_2/H_2 = 1/3 при 2 МПа и 300-360°C. Время контакта подбиралось таким, чтобы степень превращения CO_2 на всех катализаторах была близка к 20-30%. Селективность по метану для всех промотированных образцов не превышала 25%. При этом катализаторы на основе γ-Al_2O_3 обладают меньшей селективностью по метану в сравнении с катализаторами на основе волокнистого углерода. Вероятно, это обусловлено формированием более мелких частиц железа на поверхности в условиях реакции. С увеличением содержания железа в образце возрастает селективность метану и снижается селективность по олефинам, что также указывает на связь с размером частиц железа в условиях реакции. Промотирование кобальтом приводило к значительному повышению селективности по высшим углеводородам, а марганцем - к повышению селективности по олефинам с одновременным снижением образования метана. В ходе испытаний в течение 6 часов все катализаторы независимо от типа носителя медленно дезактивировались на 20-25%. Наиболее перспективными для практического применения представляются железные катализаторы, промотированные марганцем, на γ-Al_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СОСТАВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ДО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Мальцева Н.В.[1,2], *МосеенковС.И.*[1], *Лебедева М.В.*[1,2], *Козлов Д.В.*[1,2],

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, Россия,*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Пероксид водорода (H_2O_2) является сильным экологически чистым окислителем с широким спектром применения, начиная от бытового использования и заканчивая промышленным отбеливанием, химическим синтезом и очисткой сточных вод [1]. H_2O_2 может быть получен по антрахинноному процессу, прямым каталитическим синтезом из кислорода и водорода и электрохимически. Последний способ основан на электокаталитическом восстановлении кислорода до H_2O_2 [2-4]. Реакция включает в себя перенос двух протонов и электронов согласно следующей схеме:

$$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O_2 \qquad (E0 = 0.695 \text{ В отн. СВЭ}) \quad (1)$$

$$O_2 + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow HO_2^- + OH^- \qquad (E0 = -0.076 \text{ В отн. СВЭ}) \quad (2)$$

Углеродные материалы рассматриваются как перспективные катализаторы электрохимического синтеза H_2O_2 вследствие их дешевизны, доступности, высокой электропроводности, механической и электрохимической стабильности в реакционных условиях и высокой селективности. Каталитическая активность углеродных материалов определяется текстурными и структурными характеристиками [5-8], и химией поверхности [9-12].

В данной работе в качестве электрокатализаторов синтеза пероксида водорода исследовали серию многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) отличающихся составом кислородсодержащих групп. МУНТ синтезированы разложением этилена на биметаллическом FeCo катализаторе при Т 680 °С, с последующим окислением азотной кислотой. После окисления МУНТ восстанавливали в потоке водорода при разных температурах, в диапазоне от 300 до 600 °С с шагом 100 °С. Полученные материалы были охарактеризованы набором физико-химических методов. Показано, что при увеличении температуры восстановления происходит уменьшение содержания кислорода на поверхности и последовательное изменение состава кислородсодержащих групп, с более окисленных форм (карбоксильные, лактоновые, эфирные) на восстановленные (карбонильные). Каталитическая активность имеет куполообразную зависимость от температуры восстановления, с максимумом (выход пероксида водорода 121 мг/мл) для образца, полученного при Т = 500 °С. На основании проведенных исследований сделаны выводы о зависимости эффективности катализатора от поверхностного функционального состава образцов.

Работа выполнена при финансовой Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского Государственного Университета, проект № FSUS-2022-0022

Литература

1 S. C. Perry, D. Pangotra, L. Vieira, L.-I. Csepei, V. Sieber, L. Wang, C. Ponce de León and F. C. Walsh, *Nature Reviews Chemistry* 2019,**3,** 442

2 K. N. Wood, R. O'Hayre and S. Pylypenko, *Energy & Environmental Science* 2014,**7,** 1212

3 P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard and A. Rambaud, *Journal of applied electrochemistry* 2001,**31,** 877

4 I. Yamanaka and T. Murayama, *Angewandte Chemie* 2008,**120,** 1926

5 J. Park, Y. Nabae, T. Hayakawa and M.-a. Kakimoto, *Acs Catalysis* 2014,**4,** 3749

6 Y. Liu, X. Quan, X. Fan, H. Wang and S. Chen, *Angewandte Chemie* 2015,**127,** 6941

7 N. Li, J. An, L. Zhou, T. Li, J. Li, C. Feng and X. Wang, *Journal of Power Sources* 2016,**306,** 495

8 A. Moraes, M. Assumpção, F. Simões, V. Antonin, M. R. d. V. Lanza, P. Hammer and M. Santos, *Electrocatalysis* 2016,**7,** 60

9 T.-P. Fellinger, F. Hasché, P. Strasser and M. Antonietti, *Journal of the American Chemical Society* 2012,**134,** 4072

10 V. Perazzolo, C. Durante, R. Pilot, A. Paduano, J. Zheng, G. A. Rizzi, A. Martucci, G. Granozzi and A. Gennaro, *Carbon* 2015,**95,** 949

11 R. A. Sidik, A. B. Anderson, N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru and B. N. Popov, *The Journal of Physical Chemistry B* 2006,**110,** 1787

12 F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser and T.-P. Fellinger, *Journal of Energy Chemistry* 2016,**25,** 251

Zr-ЗАМЕЩЕННЫЙ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТ КАК МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ АКТИВАЦИИ H_2O_2

Мариковская С.М.[1,2], *Максимук Н.В.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова 1, г. Новосибирск, Россия*

H_2O_2 – доступный, экологически безопасный окислитель, однако, требующий каталитической активации. Соединения переходных металлов известны как катализаторы селективного окисления, среди них Zr-содержащие являются одними из наименее изученных в окислительном катализе. Анионные металл-кислородные кластеры – полиоксометаллаты (ПОМ), замещенные переходными металлами, привлекают внимание в качестве полностью неорганических катализаторов селективного окисления.

Целью работы является установление механизмов активации пероксида водорода и окислительных превращений, протекающих на циркониевых каталитических центрах, с использованием Zr-содержащих полиоксометаллатов в качестве молекулярных моделей и выявлению потенциала Zr-содержащих катализаторов для реакций селективного жидкофазного окисления различных классов органических соединений.

Установлено, что Zr-замещенный фосфорвольфрамат структуры α-Кеггина ($(Bu_4N)_8[PW_{11}O_{39}Zr(OH)(H_2O)]_2$, Zr-ПОМ) проявляет высокую каталитическую активность и селективность в реакциях окисления органических алкенов, сульфидов и спиртов различного строения водным пероксидом водорода. Преимущественное образование соответствующих эпоксида и диола в окислении тестового субстрата циклогексена указывает на то, что окисление алкенов водным H_2O_2 в присутствии Zr-ПОМ протекает по гетеролитическому механизму переноса атома кислорода с активного пероксокомплекса на субстрат. Выявлена ключевая роль степени протонирования Zr-ПОМ на активность и селективность в окислении алкенов. Показано, что основные добавки к реакционной смеси, которые приводят к преимущественному образованию монопротонированной формы Zr-ПОМ, улучшают как максимально достигаемую конверсию циклогексена, так и эффективность использования H_2O_2 (с 39 и 47% до 46 и 59%, соответственно). В то время как кислотные добавки (увеличение степени протонирования Zr-ПОМ), напротив, ухудшают каталитические свойства ПОМ (до 21% и 38%, соответственно). ИК спектроскопия *in situ* показала, что кислотные добавки увеличивают скорость мономеризации димерного ПОМ, а основные замедляют. Исследование закономерностей взаимодействия Zr-ПОМ с водным H_2O_2 с применением комплекса спектроскопических методов (^{31}P ЯМР, ИК, ЭСИ-МС) указывает на возможное образование несколько Zr-пероксокомплексов, различающихся строением и активностью, в зависимости от мольного отношения H_2O_2/ПОМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект. 22-23-00410)

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ В ЖИДКИЕ БИОТОПЛИВА И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПРОДУКТЫ

Мирошникова А.В.[1,2], *Ли Сяоминь*[2], *Кузнецов Б.Н.*[1,2], *Таран О.П.*[1,2]

[1]*ИХХТ СО РАН-обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50/24, г. Красноярск, Россия*
[2]*СФУ, 660041, пр-т Свободный, 79, г. Красноярск, Россия*

Древесная биомасса является альтернативой традиционному нефтяному сырью для производства различных химических веществ, а восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) является перспективным подходом для её переработки. В этом процессе происходит каталитическая деполимеризация лигнина, при этом сохраняется основная часть целлюлозы. Использование твердых катализаторов на основе металлов платиновой группы (Pd, Ru, Pt), закрепленных на устойчивых носителях позволяет интенсифицировать деполимеризацию лигнина за счет гидрогенолиза связей, что существенно увеличивает выход жидких биотоплив.

В процессе ВКФ древесины ели были установлены оптимальные условия (250 °C, 3 ч, начальное давление H_2 4 МПа), и подобран оптимальный катализатор Ru/C, содержащий 3 мас.% Ru, с дисперсностью 0,94, кислотностью pH 6,89 и размером частиц 56–94 мкм [1]. В присутствии этого катализатора выход мономерных метоксифенолов составил (36 мас.%), полиолов (18 мас.%), а твердого продукта (49 мас.%) с высоким содержанием целлюлозы (84 мас.%).

Чтобы заменить дорогие Ru, Pt, Pd-содержащие катализаторы, в процессе ВКФ древесины впервые предложено использовать коррозийно-устойчивый в кислой среде катализатор $NiCuMo/SiO_2$, разработанный специально для гидродеоксигенирования бионефти [2]. При ВКФ древесины пихты в присутствии этого катализатора выход метоксифенолов возрастает с 10 до 37 мас.%, что сопоставимо с результатами, полученным при ВКФ древесины ели с катализатором Ru/C. Содержание целлюлозы в твердом продукте каталитического гидрирования древесины пихты с катализаторами $NiCuMo/SiO_2$, Ru/C, и Pt/ZrO_2 составляет 73, 70 и 77 мас. % соответственно.

Таким образом было показано, что из древесной биомассы с помощью восстановительного каталитического фракционирования можно получить высокий выход жидких и целлюлозных продуктов, с использованием катализатора, не содержащего дорогих благородных металлов. Полученные с катализатором $NiCuMo/SiO_2$ жидкие продукты имеют высокое содержание метоксифенолов сопоставимое с использованием более дорогих Ru и Pt-содержащих катализаторов. Метоксифенолы используются в химической промышленности для получения компонентов моторных топлив. Целлюлозный продукт может быть преобразован в левулиновую кислоту, глюкозу и другие ценные химические вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00250).

Литература

1. Taran, O.P., Miroshnikova, A.V., Baryshnikov, S.V., Kazachenko, A.S., Skripnikov, A.M., Sychev, V.V., Malyar, Y.N., Kuznetsov, B.N., *Catalysts*, 2022, **12**, 1384.
2. Kuznetsov, B.N., Miroshnikova, A.V., Kazachenko, A.S., Baryshnikov, S.V., Malyar, Y.N., Yakovlev, V.A., Skripnikov, A.M., Fetisova, O.Y.; Xu, Y.; Taran, O.P. *Catalysts* 2023, 13, 413.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $PdAu/ZrO_2$ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

Морилов Д.П., Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Водянкина О.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

В связи с истощением невозобновляемых ресурсов и загрязнением окружающей среды во всем мире все большую популярность приобретают методы «зеленой» химии. Так, в качестве альтернативы ископаемым ресурсам может быть использована биомасса. Одним из продуктов переработки биомассы является 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), который представляет собой многофункциональную молекулу и может использоваться для синтеза различных ценных соединений, в частности 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК) – мономера для получения биоразлагаемых полимеров. Несмотря на то, что достигнут значительный прогресс в области каталитических превращений 5-ГМФ в ценные продукты, разработка эффективных и стабильных гетерогенных катализаторов для их реализации остается актуальной задачей. Гетерогенные катализаторы на основе индивидуальных благородных металлов (Au, Pd, Pt, Ru, Ag) и их комбинаций (AuPd, AuAg, PdAg) являются наиболее перспективными системами для каталитического окисления 5-ГМФ, при этом их каталитические свойства зависят от ряда факторов, в том числе природы носителя и способа приготовления.

Данная работа посвящена исследованию влияния способа приготовления нанесённых палладий-золотых катализаторов на их каталитические свойства в аэробном окислении 5-ГМФ в ФДКК с использованием.

Синтез катализаторов проводили методом последовательно или совместной пропитки по влагоемкости с использованием H_2PdCl_4 и $HAuCl_4$ в качестве предшественников активных компонентов. В качестве носителя использовали ZrO_2, полученный термическим разложением нитрата цирконила $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (РЕАХИМ, ч.д.а.) при 450°C. При использовании последовательной пропитки промежуточные образцы прокаливали при 450°C для переведения предшественника компонента в нерастворимое соединение. Все биметаллические и монометаллические образцы сушили при 150°C и восстанавливали в потоке 10%H_2/Ar (20 мл/мин) при 200°C. В результате была приготовлена серия биметаллических катализаторов с содержанием Au 1.2 масс.% и Pd 0.8 масс.%, различающихся способом введения компонентов в катализатор, а также образцы сравнения монометаллических катализаторов с содержанием Au или Pd 2 масс.%. Полученные образцы были исследованы РФА и низкотемпературной адсорбцией азота; каталитические свойства образцов в окислении 5-ГМФ исследовали в реакторе Parr 5500 HR (Parr, США) при 80°C и давлении кислорода 5 атм, используя $NaHCO_3$ в качестве основания. Конверсию 5-ГМФ, выход продуктов, а также углеродный баланс рассчитывали на основе концентраций, определенных с помощью ВЭЖХ.

Для катализаторов Pd/ZrO_2 наблюдалось образование относительно дисперсных НЧ Pd (~12 нм), в то время как для образца Au/ZrO_2 – крупных частиц Au (>100 нм). Конверсия 5-HMF для образца Pd/ZrO_2 составила 83%, при этом для образца Au/ZrO_2 она не превышала 15%. В обоих случаях основным продуктом (выход ~73%) окисления была 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты (ГМФКК). Для образцов $AuPd/ZrO_2$ независимо от способа введения компонентов было отмечено

преимущественное образование отдельных частиц Au и Pd, однако их каталитические свойства зависели от подхода, используемого к приготовлению. Образцы, приготовленные одновременным введением Pd и Au, а также последовательным введением сначала Pd, а затем Au, показали невысокую конверсию 5-ГМФ – 11-14%, как и образец Au/ZrO_2. Образец, полученный последовательным введением сначала Au, а затем Pd, продемонстрировал заметно более высокую конверсию 5-ГМФ – 59%, преимущественно в ГМФКК, что было связано с присутствием в образце частиц Pd, доступных для взаимодействия.

Полученные результаты показали, что образование дисперсных $Au_{1-x}Pd_x$ НЧ сплава может быть необходимым условием для создания высокоэффективного катализатора $AuPd/ZrO_2$ окисления 5-ГМФ. В докладе будут представлены результаты использования альтернативных подходов к формированию нанесенных НЧ сплавов Au_yPd_{1-y} на поверхности носителя с использованием метода нанесения осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда (соглашение № 19-73-30026).

Литература

1. S. Hameed, L. Lin, A. Wang, W. Luo, *Catalysts* 2020, **10**, 120-146.
2. M. Sajid, X. Zhao, D. Liu, *Green Chem* 2018, **20**, 5427-5453.
3. В.П. Кашпарова, Д.В. Чернышева, В.А. Клушин, В.Е. Андреева, О.А. Кравченко, Н.В. Смирнова, *Успехи химии* 2021, 90(6), 750–784

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Муянов К.Д.[1,2], *Дубинин Ю.В.* [1], *Языков Н.А.* [1], *Яковлев В.А.* [1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия*

Известно, что энергетика оказывает огромное влияние на состояние окружающей среды. По данным Международного энергетического агентства (МЭА) на 2019 год от последствий загрязнения воздуха ежедневно умирает порядка 15000 человек в день. Эти загрязнения негативно влияют не только на биосферу, но и на окружающие нас технические объекты, приводя, например, к коррозии металлических конструкций.

С целью снизить количество потенциально возможных выбросов и их влияние на окружающую среду мировое сообщество стремится к увеличению доли использования различного вида возобновляемых источников энергиии. При их использовании практически не образуются вредные выбросы и что самое главное их можно рассматривать как неисчерпаемые.

Одним из таких универсальных типов возобновляемых источников энергии является биомасса. Она представляет собой продукты жизнедеятельности растений, животных и человека. Для растительной биомассы считается, что в процессе фотосинтеза растения поглощают столько же углекислого газа, сколько образуется при его сжигании иди естественном разложении. Помимо всего прочего биомасса является отходами сельскохозяйственной, деревообрабатывающей и пищевой промышленности и поэтому будучи потенциальным загрязнителем должна утилизироваться [1].

В Институте катализа им Г.К.Борескова СО РАН была разработана технология термической переработки разнообразных топлив и отходов в каталитическом реакторе кипящего слоя. Данная технология позволяет снизить температуру процесса относительно факельных или слоевых методов, а так же в значительной мере ликвидировать недостатки характерные для вышеперечисленных методов. Она основывается на использовании кипящего слоя частиц катализатора с совмещением тепловыделения и теплоотвода в едином псевдоожиженном слое при соотношении воздуха и топлива приближающемуся к стехиометрическому [2]. Правильно подобранный катализатор для данного процесса позволяет практически полностью окислить газообразные продукты переработки биомассы не допуская образование монооксида углерода и других загрязнителей, что позволяет упростить необходимую в дальнейшем схему очистки дымовых газов.

Таким образом, данная работа нацелена на изучение процесса переработки биомассы в реакторе кипящего слоя катализатора, оценки возможности использования различного рода растительной биомассы в качестве потенциальных топлив и разработке схемы переработки (рис. 1) в программах пакета aspenONE engineering (Aspen Plus, Aspen Hysys).

В работе проведен анализ исходных образцов растительной биомассы (мискантуса, скорлупы кедрового ореха и отработанного кофе) и продуктов их переработки в реакторе кипящего слоя при различных температурах (650, 700, 750 °C), анализ образующихся газообразных выбросов и сравнение получившихся результатов с рассчетами проведенными для аналогичных условий в среде Aspen Plus.

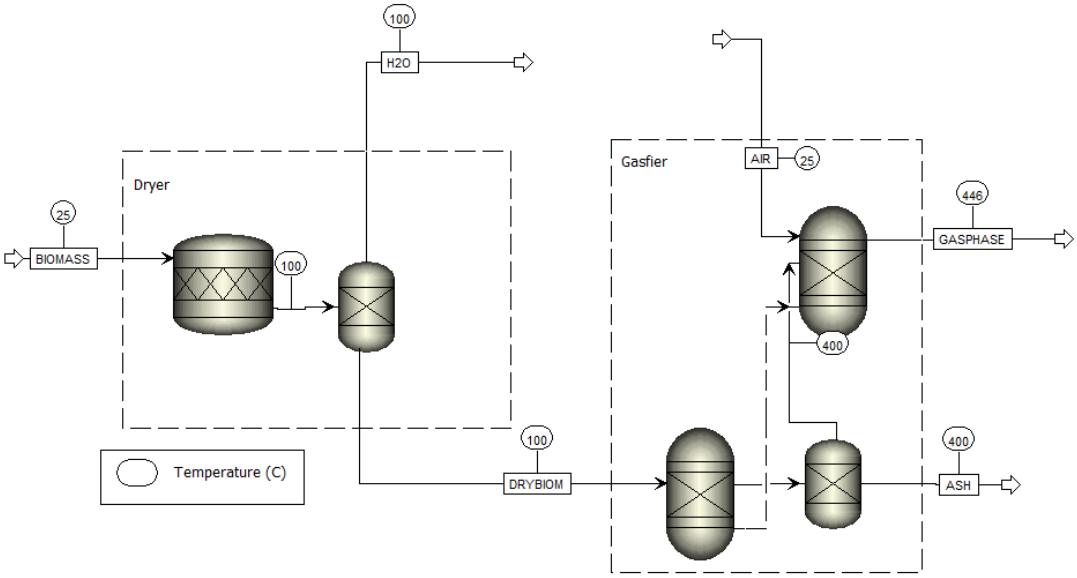


Рис. 1. Схема переработки биомассы в пакете apenONE

Литература

1. R.B. Tabakaev et al, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 2018, **134**, 1045.
2. A.D. Simonov, I.A. Fedorov, Y.V. Dubinin, N.A. Yazykov, V.A. Yakovlev, V.N. Parmon, *Catalysis in Industry* 2013, **5**, 42-49.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИТРАТА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА ОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Никулина И.Е.[1], *Потемкин Д.И.*[1,2], *Деревщиков В.С.*[1,2]

[1]*ИК СО РАН,630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Реакция паровой конверсии CO, или Water-Gas Shift (WGS) (1), является одной из стадий парового риформинга, с помощью которого получают более 75% всего производимого объема водорода [1], увеличивающей выход водорода и снижающей концентрацию CO в выходящем потоке газа до уровня менее 0.1-0.3 % [2].

(1) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, ΔH_{298} = -41.1 кДж/моль

Для увеличения глубины протекания процесса в соответствии с принципом Ле-Шателье необходимо отводить один из продуктов реакции. Наиболее эффективным способом является улавливание CO_2 подходящими сорбционными материалами, что одновременно позволяет получать высокочистый водород. Эффективный сорбент должен обладать высокой сорбционной емкостью, механической прочностью, устойчивостью к спеканию. А также улавливать CO_2 при температуре реакции для проведения Sorption-Enhanced WGS реакции [3].

Целью данной работы было исследовать сорбционные свойства MgO, промотированного $NaNO_3$ в количестве 5-50 молн.%, далее обозначенными как (5-50)NaMg, полученным различными методами пропитки предшественника [4] или MgO (10NaMg-ОП) раствором $NaNO_3$ или совместным прокаливанием соли-предшественника и $NaNO_3$ (10NaMg-КР).

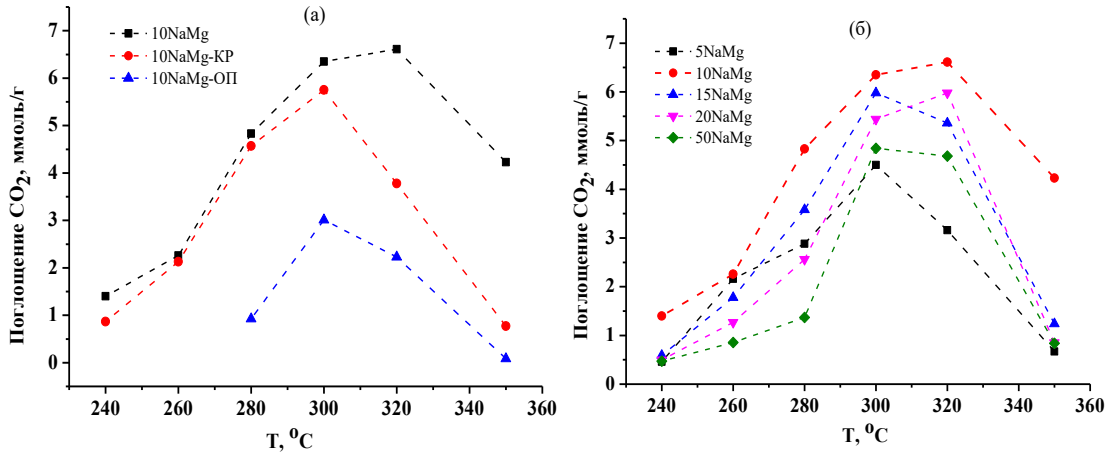


Рис. 1. Результаты сорбции на промотированных сорбентах а – полученных различными методами синтеза; б – с различной концентрацией $NaNO_3$, 50 об.%, 1 час.

Непромотированный MgO, полученный путем разложения $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ в качестве соли-предшественника непосредственно в камере термовесов не проявлял сорбционных свойств ни при 200 °C и 50 об.% CO_2, ни при 380 °C и 80 об.% CO_2. Как видно из результатов на рисунке 1а, пропитка предшественника дает сорбент с большей сорбционной емкостью. Изменение концентрации $NaNO_3$ показало (рис.1б), что оптимальной является 10 молн.%, поскольку сорбционная емкость повышается с 4,5 для 5NaMg до 6,6 для 10NaMg ммоль $CO_2/г_{сорб}$/час. Дальнейшее повышение концентрации промотора приводит к снижению максимальной сорбционной емкости до 4,8 для

50NaMg ммоль CO_2/$г_{сорб}$/час. Стоит отметить, что при концентрации 5, 15 и 50 молн.% температура максимальной сорбции снижалась с 320 до 300 °С.

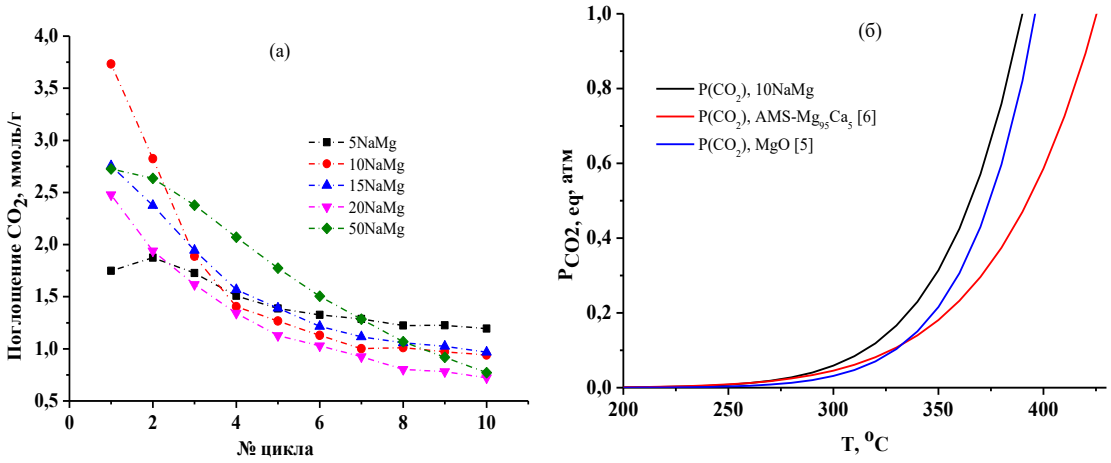


Рис.2. а - данные ТГ-анализа в течение 10 циклов сорбции/десорбции по 30 минут каждый, 50 об.%CO_2; б – кривые $P_{CO2,равн.}$ для различных сорбентов.

Повышение концентрации промотора не способствует сохранению сорбционной емкости в циклических экспериментах (рис.2а). Однако, в случае образца 50NaMg сорбционная емкость снижается плавно, что можно считать неким положительным свойством. Стоит отметить, что сравнение текстурных свойств образцов с различной концентрацией промотора не выявило корреляции с полученной сорбционной емкостью.

Исходя из термодинамических данных (рис.2б) можно сделать вывод, что $NaNO_3$ в качестве промотора снижает температуру достижения равновесия по сравнению с чистым MgO [5], а также позволяет работать при большем давлении CO_2 по сравнению с Mg-Ca шпинелью [6].

Таким образом, в результате работы показана эффективность промотирования MgO $NaNO_3$. При этом оптимальный сорбент должен содержать 10 молн.% соли и получен пропиткой предшественника.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-79-10377.

Литература

1. V. Arutyunov, *Academia letters* 2021, DOI: 10.20935/AL3692.
2. S. Urrejola, A. Sanchez, A. Cancela, R. Macceiras, V. Del Val, *Chem. Technol. Fuels Oils* 2011, **47**, 374.
3. M. T. Dunstan, F. Donat, A. H. Bork, C. P. Gray, C. R. Muller, *Chem. Rev.* 2021, DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00100.
4. T. Harada, F. Simeon, E. Hamad, A. Hatton, *Chem. Mater.* 2014, DOI: 10.1021/cm503295g.
5. R. Zevenhoven, S. Teir, S. Eloneva, *Energy* 2008, **33**, 362.
6. Y. Hu, H. Cui, Z. Cheng, Z. Zhou, *Chem. Eng.* 2019, **377**, 119823.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТРАВЯНИСТОГО СЫРЬЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В ВАНИЛИН И КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА В ГЛЮКОЗУ

Попов А.А.[1,2], *Голубков В.А.*[1], *Челбина Ю.В.*[1], *Кайгородов К.Л.*[1], *Тарабанько В.Е.*[1]

[1]*ИХХТ СО РАН-обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50/24, г. Красноярск, Россия*
[2]*СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 660037, пр-т имени газеты «Красноярский рабочий», 31, г. Красноярск, Россия*

Преимущества нативных лигнинов для производства мономерных фенолов, по сравнению с техническими – отходом химической переработки растительной биомассы, привели к современной концепции, выражающейся двумя словами: «Lignin first» [1]. Многотоннажные агротехнические отходы сочетают в себе преимущества нативного и технического лигнинов: возможность получения высоких выходов продуктов и низкую цену. Одним из перспективных применений растительной биомассы в химии является получение оксиальдегидов, в основном ванилина и сиреневого альдегида, которые являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности. Эффективным методом, развивающимся в настоящее время, является каталитическое окисления лигнинов молекулярным кислородом [2]. Одним из продуктов данного процесса является твёрдый лигноцеллюлозный остаток, который пригоден для дальнейшей переработки, например, для кислотного гидролиза углеводной компоненты.

Изучен процесс каталитического окисления молекулярным кислородом (ОМК) костры льна и лузги семян подсолнечника с получением ванилина, сиреневого альдегида и частично делигнифицированной биомассы. Каталитическое (оксид меди) окисление проводили в водно-щелочной среде при 160°C, 2 бар O_2 и скорости перемешивания 500 об/мин. Получено более 80 % выхода ванилина от результатов эталонного метода – нитробензольного окисления (НБО) (табл. 1). Также в процессе окисления образуется другой ценный продукт – сиреневый альдегид, его выход втрое меньше, чем ванилина.

Таблица 1. Результаты окисления костры льна и лузги подсолнечника.

Субстрат	Содержание в исходном субстрате		Выход ванилина, масс.% от лигнина		Содержание в окисленном лигноцелллюлозном остатке	
	Лигнин, масс.%	Целлюлоза, масс.%	ОМК	НБО	Лигнин, масс.%	Целлюлоза, масс.%
Костра льна	24,5	39,6	12,5	15,1	5,1	85,6
Лузга семян подсолнечника	26,5	42,6	5,7	-	14,6	56,7

В процессе окисления костра льна дает вдвое больше ванилина по сравнению с лузгой подсолнечника (рис.1), а из твердого лигноцелллюлозного остатка удаляется значительно больше лигнина и гемицеллюлоз.

В экспериментах по гидролизу с газообразным HCl при нормальных условиях, с разбавленной H_2SO_4, твёрдой кислотой Amberlyst-15 и в чистой воде в автоклавных

условиях, показано, что окисление активирует целлюлозу для гидролиза. Однако остаётся и устойчивая кристаллическая часть. При этом костра льна поддается кислотному гидролизу значительно легче по сравнению с лузгой подсолнечника, как исходная, так и окисленная.

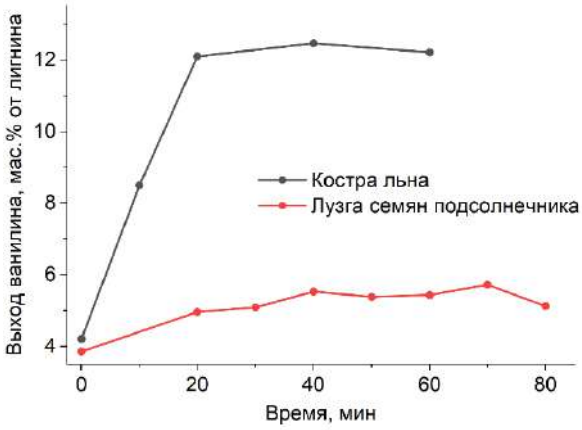


Рис. 1. Динамика накопления ванилина в процессах каталитического окисления костры льна и лузги семян подсолнечника.

Гидролиз углеводной компоненты лигноцеллюлозной массы газообразной HCl при комнатной температуре и атмосферном давлении не позволяет получить значительные выходы углеводов, но потенциально пригоден для получения нано- и микрокристаллической целлюлозы из делигнифицированного сырья.

Наиболее простой и эффективный метод гидролиза: растворение целлюлозы в 80% серной кислоте при комнатной температуре, разбавление и инверсия после разбавления при кипячении, позволил получить достаточно высокий выход глюкозы (табл. 2).

Таблица 2. Результаты двухступенчатого гидролиза лузги и костры серной кислотой

Субстрат	Потеря массы, мас.% от субстрата гидролиза		Выход глюкозы, мас.% от субстрата гидролиза	
	Исходная	Окисленная	Исходная	Окисленная
Костра льна	67,7	94,6	28,9	73,3
Лузга семян подсолнечника	63,5	76,3	18,0	30,8

Полученные результаты показывают, что процесс каталитического окисления лигноцеллюлозного сырья активирует получаемую целлюлозу к последующему кислотному гидролизу. Показано, что в принципиально разных процессах окисления в ванилин и кислотного гидролиза в глюкозу костра льна значительно (в два раза в обоих процессах) превосходит лузгу семян подсолнечника по выходам целевых продуктов. Обнаруженное различие реакционной способности костры и лузги вряд ли случайно и, следовательно, может быть связано с разной степенью конденсации соответствующих лигнинов, причем лигнин лузги подсолнечника конденсирован сильнее и внутри макромолекулы лигнина, и с углеводными компонентами сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47109).

Литература

1. V.E. Tarabanko, *Catalysts*. 2021, **11,** 1254.
2. V.E. Tarabanko, D.O. Vigul, K.L. Kaygorodov, Y. Kosivtsov, N. Tarabanko, Y.V. Chelbina, *Biomass Convers. Biorefinery*. 2022, 1.

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТЕМНОГО TiO_2 В РЕАКЦИИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА

Реутова О.А., Фахрутдинова Е.Д., Малий Л.В., Харламова Т.С., Светличный В.А., Водянкина О.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

Водород является источником чистой энергии и может служить сырьем для важных промышленных процессов. Среди различных методов получения H_2 фотокатализ, основанный на преобразовании солнечной энергии в химическую, является одним из наиболее экологичных, простых и эффективных методов [1]. Диоксид титана – один из наиболее перспективных и хорошо изученных фотокатализаторов, используемых для генерации водорода. Наряду с хорошей активностью, он химически инертен, термически стабилен, доступен и имеет низкую стоимость. Однако TiO_2 характеризуется широкой запрещенной зоной, что ограничивает его использование при облучении видимым светом. Другим недостатком TiO_2 является его низкая квантовая эффективность, которая обусловлена высокой скоростью рекомбинации электронно-дырочных пар [2]. Для повышения фотокаталитической активности TiO_2 и расширения спектрального диапазона используют различные подходы это повышение дефектности (высокодефектный темный TiO_2), создание гетероструктур различных типов, а также допирование металлами и неметаллами [3].

Допирование темного TiO_2 переходными металлами увеличивает концентрацию ионов Ti^{3+}, а также способствует появление структурных дефектов. Концентрация допанта оказывает значительное влияние на фотокаталитическую активность TiO_2. В настоящей работе темный TiO_2, допированный и не допированный, был получен по разработанной ранее оригинальной методике синтеза TiO_2 методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости [4].

Фотокатализаторы Me-TiO_2 (Me=Cu, Co, Ni) были синтезированы абляцией металлических мишеней Ti (99,5%), Cu (99,5%), Co (99,5%), Ni (99,5%) в дистиллированной воде с использованием Nd:YAG-лазера LS2131M-20 (LOTIS TII, Беларусь) с длиной волны 1064 нм, частотой 20 Гц, длительностью импульса 7 нс, энергией импульса 150 мДж. На первом этапе методом ИЛА были получены индивидуальные коллоидные растворы TiO_2 и допантов. Далее свежеприготовленный раствор TiO_2 смешивали с содержанием допантов Me (Me=Cu, Co, Ni) от 0,25 до 1,0 масс. %. Смесь коллоидных растворов обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. Коллоидные растворы были высушены на открытом воздухе при температуре 60°C и прокалены при 400°C в муфельной печи. Полученные порошки были обозначены как Cu-TiO_2, Co-TiO_2, Ni-TiO_2. Образцы были охарактеризованы методами ПЭМ, РФА, УФ-видимой спектроскопии и электрофоретического рассеяния света. Тестирование фотокаталитической активности материалов в реакции генерации водорода проводили в присутствии жертвенного реагента глицерина при возбуждении LED ($\lambda = 375$ нм). Для подтверждения механизмов изменения фотокаталитических свойств допированных материалов были проведены электрохимические исследования для оценки возможности образования электронно-дырочной пары и переноса заряда при освещении.

Темный TiO_2 состоит преимущественно из сферических частиц размером ~16-18 нм с незначительной долей более крупных частиц [2]. Введение допанта (Cu-, Co-, Ni-) не

меняет морфологию частиц TiO_2, допант равномерно распределен в образце. Согласно результатам УФ-видимой спектроскопии образец Ti_400 и допированные материалы Me-TiO_2 (Me=Cu, Co, Ni) имеют интенсивную полосу поглощения в диапазоне 310-410 нм, связанную с электронным переходом $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$. Высокодефектный TiO_2 также имеет поглощение в видимой области спектра, интенсивность которого возрастает при допировании. По результатам РФА темный TiO_2 состоит из фазы анатаза (68%) и рутила (32%). В присутствии допанта наблюдается формирование фазы брукита, что согласуется с результатами исследования электрофоретического рассеяния света. Также на рентгенограммах не было обнаружено появления металлических наночастиц допантов и их оксидов. Это предполагает, что допант внедряется в кристаллическую решетку TiO_2 с образованием дополнительных дефектов.

Фотокаталитическую активность исходного темного TiO_2 и образцов, допированных разным содержанием Cu, Co и Ni, оценивали по выделению H_2 при облучении LED (λ = 375 нм) водного раствора катализатора в присутствии жертвенного агента – глицерина (20 масс. %). Результаты сравнивали с активностью коммерческого TiO_2 Hombifine. Не допированный темный TiO_2 в 2 раза активнее, чем промышленный TiO_2 Hombifine. Добавка допанта 0,5 масс.% обеспечивает максимальное количество водорода в присутствии исследуемых образцов. При дальнейшем увеличении содержания допанта (1 масс.% и более) количество водорода снижается. Высокая концентрация допанта может приводить к его агломерации и образованию отдельной фазы – кластеров и наночастиц допанта, а также блокировать доступ к активным поверхностным центрам, что ведет к снижению фотокаталитической активности. Самую высокую фотокаталитическую активность проявляют образцы, допированные медью – за счет более эффективного разделения фотогенерированных носителей заряда

Для определения способности материалов производить фотоиндуцированные носители заряда и оценки эффективности их переноса была изучена переходная характеристика фототока, получаемая при помощи метода хроноамперометрии. Переходный фототок приготовленных электродов 0,5% Cu-, Co-, Ni-TiO_2 был измерен в растворе 0,1 M Na_2SO_4 с добавкой 5 масс.% глицерина при потенциале разомкнутой цепи в темноте и при освещении с циклом выкл/вкл 10/10 секунд. При облучении исследуемых образцов в растворе происходит эффективное образование электронно-дырочных пар, а стабильный и воспроизводимый сигнал фототока свидетельствует о фотостабильности этих материалов.

Таким образом, введение малых концентраций Cu, Co, Ni допантов в структуру TiO_2 приводит к повышению фотокаталитической активности в реакции генерации водорода. Данные исследования согласуются с физико-химическими характеристиками образцов и с электрохимическими исследованиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-73-30026.

Литература

1. M. Ismael, *Fuel* 2021, **303**, 121207.
2. E. Fakhrutdinova, A. Shabalina, M. Gerasimova, A. Nemoykina, O. Vodyankina, V. Svetlichnyi, *Materials* 2020, **13**, 2054.
3. Z. Li, S. Wang, J. Wu, W. Zhou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022, **156**, 111980.
4. E. Fakhrutdinova, O. Reutova, L. Maliy, T. Kharlamova, O. Vodyankina, V. Svetlichnyi, *Materials* 2022, **15**, 7413.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сальников А.В.[1], *Яшник С.А.*[1], *Исмагилов З.Р.*[1,2]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, пр-т Советский, 18, г. Кемерово, Россия*

Основным промышленным способом очистки дизельных фракций от сернистых соединений является процесс гидрообессеривания с использованием сульфидных катализаторов на основе Mo(W)-Ni(Co). Для получения углеводородного топлива соответствующего мировым стандартам необходимо удаление устойчивых соединений, таких как дибензотиофен (ДБТ) и его алкилзамещенные производные, что добиться с помощью гидрообессеривания зачастую трудоемко. Поэтому, большое интерес уделяется поиску способов доочистки низкосернистой дизельной фракции [1-2].

Одним из перспективных способов глубокой очистки является процесс окислительного каталитического обессеривания углеводородного сырья (ОДС). Преимуществами метода являются использование воздуха как дешевого окислителя и возможность удаления ДБТ и его алкилзамещенных производных при мягких условиях (атмосферное давление, низкие температуры). Процесс ОДС представлен небольшим количеством работ в научной литературе, а для промышленного применения данного метода необходимо решение многих задач, в первую очередь поиск эффективных катализаторов и оптимальных параметров процесса обессеривания, обеспечивающих высокое селективное окисление сернистых соединений и низкое окисление углеводородной части топлива [2].

Ранее в работах [3-6] нами были показаны перспективные оксидные катализаторы для газофазного процесса ОДС. Однако извлечение ДБТ из модельного и реального углеводородного сырья составляло порядка 70% при температурах 375°С. В процессе реакции регистрировалось накопление углеводородных отложений, что приводило к снижению времени работы и снижению активности катализаторов. В некоторых работах [1] было показано, что предварительное сульфидирование катализаторов может существенно влиять на их активность. В работе будут обсуждаться исследования физико-химических и каталитических свойств катализаторов сульфидированных в потоке сероводорода, как перспективные для процесса ОДС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7)

Литература

1. A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catalysis Today*, 2010, **153**, 1.
2. Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, *Cat. Rev.: Sci. and Eng.* 2011, **53**, 199.
3. С.А. Яшник, М.А. Керженцев, А.В. Сальников, З.Р. Исмагилов, A. Bourane, O.R. Koseoglu, *Кинетика и катализ*, 2015, **56,** 470.
4. С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2015, **23,** 459.
5. С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, А.А. Сараев, В.В. Каичев, Л.М. Хицова, З.Р. Исмагилов, J. Yaming, O. R. Koseoglu, *Кинетика и катализ,* 2017, **58,** 62.
6. Z. Ismagilov, M. Kerzhentsev, S. Yashnik, S. Khairulin, A. Salnikov, V. Parmon, A. Bourane, O.Koseogly, *Eurasian Chemical-Technical Journal*, 2015, **17**, 119.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ g-C_3N_4 С НАНЕСЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ Pt И Ir

Сидоренко Н.Д.[1,2], *Козлова Е.А.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Водород по своим уникальным свойствам является универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, поэтому разработка эффективных систем получения водорода является актуальной задачей. Водород возможно получать различными способами, однако многие из них генерируют вредные и токсичные вещества в ходе своей работы, в то время как фотокаталитические процессы позволяют разлагать чистую воду на водород и кислород, используя только энергию солнечного излучения [1].

В данной работе было проведено исследование фотокатализаторов на основе g-C_3N_4 с нанесенными металлами Ir и Pt в процессе полного разложения воды без добавления жертвенных агентов. Катализаторы были протестированы в кинетических экспериментах по выделению водорода, полученные результаты представлены на рисунке 1. Было проведено исследование образцов физическими методами, такими как РФЭС и ПЭМ.

В результате проделанной работы удалось: синтезировать фотокатализаторы со сверхмалым содержанием благородных металлов, активных в процессах полного разложения воды; достичь высокой активности 108 мкмоль/г для катализатора 0.5%Pt/0.01%Ir/g-C_3N_4 или 36 мкмоль/г для образца 0.1%Pt/0.01%Ir/g-C_3N_4; также было показано, что добавление щелочи или кислоты значительно увеличивает активность фотокатализаторов почти в 3 раза, а именно до 276 мкмоль/г в случае добавления щелочи или до 204 мкмоль/г в случае добавления кислоты.

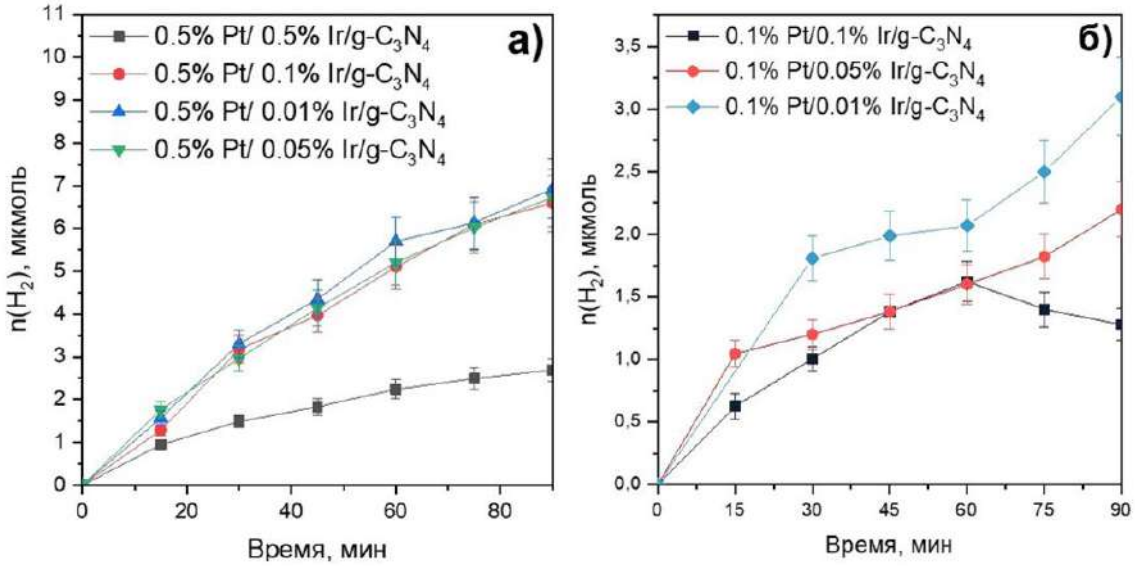


Рис. 1. Активности фотокатализаторов Ir-Pt/g-C_3N_4 в реакции фотокаталитического разложения чистой воды

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00314 от 19.04.2021.

Литература

1. Е. А. Козлова, В.Н. Пармон, *Успехи химии* 2017, 86, 870.

КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО ОКСИДА Ag_2CuMnO_4 ДЛЯ ВЛАЖНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Соковиков Н.А.[1,2], *Свинцицкий Д.А.*[1], *Славинская Е.М.*[1], *Черепанова С.В.*[1], *Боронин А.И.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

На сегодняшний день во всем мире активно ведется поиск новых каталитических материалов для реакций окисления, имеющих высокую практическую значимость. Особое прикладное значение имеют катализаторы окисления газообразных веществ, загрязняющих атмосферу (CO, NH_3, CH_x и др.). Реализация этих процессов в реалистичных условиях при низких температурах (<100°C) является важной проблемой гетерогенного катализа ввиду того, что большинство катализаторов теряют активность в присутствии паров воды. Например, высокоэффективный в сухом окислении CO гопкалитовый катализатор в присутствии паров воды подвергается быстрой дезактивации в течение 20 мин реакции [1]. Устойчивые к парам воды катализаторы низкотемпературного окисления, как правило, содержат в своем составе дорогостоящие благородные металлы (такие как золото, платина или палладий) [2–4]. Это обуславливает необходимость поиска новых, эффективных и дешевых каталитических материалов, способных ускорять окислительные реакции при низких температурах в присутствии паров воды.

Материалы на основе оксидов переходных металлов отличаются эффективностью в реакциях низкотемпературного окисления и обладают невысокой себестоимостью. Смешанный тройной оксид Ag_2CuMnO_4 со структурой делафоссита представляется крайне перспективным для осуществления реакции окисления CO во влажных условиях [5]. Целью данной работы являлась разработка методики приготовления тройного оксида, изучение его физико-химических свойств комплексом методов (РФЭС, РФА, СЭМ) и исследование каталитических свойств в реакции окисления CO в зависимости от условий приготовления (температура, pH раствора).

Разработана оригинальная методика приготовления тройного оксида, предполагающая проведение синтеза в гидротермальных условиях в присутствии окислителя с использованием нитратов металлов в качестве прекурсоров. Отсутствие примесных фаз подтверждено методом рентгено-фазового анализа. По данным метода фотоэлектронной спектроскопии на поверхности исходного тройного оксида Ag_2CuMnO_4 серебро присутствует в состоянии близком к Ag^+, медь – преимущественно в форме Cu^{2+}, а марганец - в форме Mn^{4+} с примесью марганца с более низкой степенью окисления (Mn^{2+} и/или Mn^{3+}).

Показано, что тройной оксид проявляет каталитическую активность в реакции сухого окисления CO, начиная с температуры -20 °C. Величина энергии активации составляет 25 кДж/моль. Величина удельной каталитической активности стационарного окисления CO при комнатной температуре составляет $5\cdot10^{-7}$ моль·г$^{-1}$·с$^{-1}$. В отличие от гопкалитового катализатора тройной оксид Ag_2CuMnO_4 способен осуществлять эффективное окисление CO в присутствии паров воды при комнатной температуре более 5 часов.

Рассмотрена возможность оптимизации каталитических свойств тройного оксида во влажном окислении CO за счет изменения температуры или pH раствора, в котором осуществлялся синтез. Установлено, что увеличение температуры гидротермального синтеза приводит к уменьшению удельной поверхности образцов и падению

каталитической активности. При проведении синтеза в сильнощелочной среде (pH>12) получаются образцы, в составе которых отсутствуют примесные фазы. Также по данным дифракционного анализа установлено, что увеличение pH раствора приводит к увеличению среднего размера кристаллитов делафоссита. Кристаллиты целевой фазы не появляются в образцах, полученных в нейтральной среде (pH<9). Эти образцы обладали наименьшей каталитической активностью во влажном окислении CO при комнатной температуре. В слабощелочном диапазоне (10<pH<12) в составе получаемых образцов помимо фазы делафоссита дополнительно появляются примесные кристаллиты CuO и рентгеноаморфная компонента. Образцы из этой серии демонстрируют наилучшие каталитические свойства: во влажном окислении конверсия CO была максимальной и в течение всего эксперимента (5 ч) оставалась постоянной. В целом, увеличение pH раствора приводит к увеличению среднего размера частиц делафоссита, а также падению удельной поверхности.

Таким образом, тройной оксид Ag_2CuMnO_4 со структурой делафоссита имеет большой потенциал для широкого использования в практически важных процессах окисления, в первую очередь, в реакции влажного окисления CO при комнатной температуре. Исследование физико-химических и каталитических свойств тройного оксида соответствует фундаментальному интересу в поиске и изучению новых высокоэффективных и недорогостоящих каталитических материалов со структурой делафоссита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-73-00183 от 28.07.2021 года)

Литература

1 T. Biemelt, K. Wegner, J. Teichert, M. R. Lohe, J. Martin, J. Grothe, S. Kaskel, *Appl. Catal. B Environ*. 2016, 184, 208.

2. B. Qiao, L. Liu, J. Zhang, Y. Deng, *J. Catal*. 2009, 261, 241.

3. R. Kopelent, J. A. Van Bokhoven, J. Szlachetko, J. Acinta Edebeli, C. Paun, M. Nachtegaal, O. V Safonova,] R Kopelent, J. A. Van Bokhoven, J. Szlachetko, J. Edebeli, M. Nachtegaal, D. R. O. V Safonova, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015, 54, 8728.

4. A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, O. A. Stonkus, R. V. Gulyaev, T. S. Glazneva, A. S. Noskov, A. I. Boronin, *Catal. Sci. Technol*. 2016, 6, 3918.

5. D. A. Svintsitskiy, N. A. Sokovikov, E. M. Slavinskaya, E. A. Fedorova, A. I. Boronin, *ChemCatChem* 2022, 14, 1.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ БИОМАССЫ

Сульман А.М., Балакшина Д.В·, Филатова А.Е., Гребенникова О.В., Михайлов С.П., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

ТвГТУ, 170026, наб. Аф. Никитина, 22, г. Тверь, Россия

Ферменты, иммобилизованные на наноструктурированные носители, называются нанобиокатализаторами. В научных разработках имеет большое значение из-за потенциальной возможности преодоления недостатков традиционных биокатализаторов: низкая эффективность массопереноса, нестабильность во время каталитических реакций и возможнаядезактивация.

Нами были проанализированы основные аспекты иммобилизации целлюлазы— фермента для переработки отходов целлюлозной биомассы — на наноструктурированных носителях, которые обеспечивали большую площадь поверхности, повышенную ферментативную нагрузку и благоприятную среду для повышения эффективности и стабильности целлюлазы, что привело к созданию нанобиокатализаторов для получения биотоплива и химикатов с добавленной стоимостью.Также рассмотренытакие наноструктурированные носители как углеродные нанотрубки, полимерныенаночастицы (NPs), наногидрогели, нановолокна, кремнеземные NPs, иерархические пористые материалы, магнитные NPs и их наногибриды, основанные на публикациях за последние пять лет [1].

Следует отметить, что дефицит традиционных видов топлива из-за социально-экономических факторов усилил интерес промышленности к переработке биомассы или отходов биомассы в биотопливо.

Процесс переработки лигноцеллюлознойбиомассы в сырье биотоплива проходит несколько стадий. При этом наиболее важной является разложение целлюлозы до ферментируемых (промежуточных) сахаров, которые могут быть приемлемым субстратом длябиотоплива. Благоприятным для экологии способом переработки биомассы выступает использование ферментов, перерабатывающих целлюлозу до глюкозы. Однако низкая термолабильность ферментов и их стабильность при хранении, наличие примесей, утечка ферментов и проблема повторного использования являются основными недостатками использования свободных ферментов, которыеможно свести к минимуму или устранить путем иммобилизации ферментов на различные носители.Выбор подходящего носителя определяется типами фермента и процесса. Роль вспомогательных материалов заключается в сохранении вторичной структуры фермента и в созданииблагоприятных взаимодействий с ним [2].

Наноструктурированные носители — это материалы, содержащие элементы нанометрового размера (от 1 до 100 нм): наночастицы(NPs) различных размеров и форм, включая наностержни и нановолокна, материалы с порами в нанометровом диапазоне, чувствительные к раздражителям наноносители и т.д. Растущий к ним интерес объясняется их возможностью преодолевать недостатки ферментов, иммобилизованных на традиционные носители. Наноструктурированные носители минимизируют диффузию, значительно улучшая массообмен. Кроме того, наноматериалы также обладают высокой площадью поверхности для иммобилизации фермента, увеличивая загрузку ферментов и улучшаяих расположение на поверхности, что приводит к повышению ферментативной активности[3].

Целлюлазы представляют собой коктейль из трех ферментов: эндоглюканаз, экзоглюканаз и β-глюкозидаз, которые используются для разрушения

различныххимические связей в целлюлозе. Стоит отметить, что лигноцеллюлозная биомасса содержит целлюлозу и гемицеллюлозу (полисахариды), атакже лигнин (ароматический полимер), чьёприсутствие часто ингибирует гидролиз целлюлозы, из-за чего прилагаются особые усилия для преодоления этой проблемы [4]. Иммобилизация целлюлазы на наноструктурированных носителях может уменьшить её поверхностный заряд и неспецифическое связывание с лигнином, увеличивая взаимодействия с целлюлозой. Часто отходы биомассы сначала требуют делигнификации с помощью другого ферментативного катализатора, прежде чем целлюлаза сможет эффективно гидролизовать целлюлозу, или осуществления совместной иммобилизации нескольких ферментов на одном носителе, что является более заметной тенденцией[5]. Структура обзорапредставлена на рисунке 1.

Рис. 1. Схематическое представление структуры обзора

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ 22-79-00052).

Литература

1. A.A. Houfani, N. Anders, A.C.Spiess, P. Baldrian, *Biomass Bioen.* 2020, **134**, 105481.
2. A. Arumugam, V.V. Malolan, V. Ponnusami, *Waste Biomass Valoriz.* 2021, **12**, 577.
3. S.S. Behera, R.C. Ray, *Int. J. Biol. Macromol.* 2016, **86**, 656.
4. E. Zanuso, D.G. Gomes, H.A. Ruiz, J.A. Teixeira, L. Domingues, *Sust. En. Fuels* 2021, **5**, 4233.
5. F.G. Cirujano, A. Dhakshinamoorthy, *ChemCatChem* 2021, **13**, 4679.

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В РЕЖИМЕ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ НА НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ

Федорова В.Е.[1], *Беспалко Ю.Н.*[1], *Смаль Е.А.*[1], *Валеев К.Р.*[1], *Хассан А.*[2], *Симонов М.Н.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

В настоящее время ведется поиск вариантов получения синтез-газа и водорода ввиду ограниченности невозобновляемых природных ресурсов. Углекислотная конверсия метана может использоваться для синтеза этих продуктов путем утилизации парниковых газов. Однако протекание побочных реакций приводит к снижению выходов CO и водорода. Уменьшить влияние главного побочного процесса – обратной паровой конверсии CO – возможно, проводя процесс в режиме химического циклирования [1, 2]. В ходе процесса каждый реагент подается поочередно, на этапе восстановления происходит превращение метана с образованием H_2 и CO и катализатор переходит в восстановленное состояние, а на этапе окисления катализатор окисляется диоксидом углерода. Ввиду особенностей проведения химического циклирования необходимо использовать носитель с высокой подвижностью кислорода. Ранее нами была показана высокая активность и стабильность никельсодержащих катализаторов на основе оксидов церия-циркония в реакции углекислотной конверсии метана [3].

В работе были приготовлены носители на основе оксидов церия-циркония оригинальным методом синтеза в сверхкритическом изопропаноле, модифицированные Ti, Ti+Nb и Pr. Подробная методика синтеза описана ранее [3]. Катализаторы были получены пропиткой носителей по влагоемкости раствором $Ni(NO_3)_2$ с последующим прокаливанием при 700 °C. Все системы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ПЭМ, H_2-ТПВ). Процесс углекислотной конверсии метана в режиме химического циклирования проводили в проточной установке при 700 °C и времени контакта 10 мс. Перед реакцией все катализаторы подвергали предобработке в смеси 10 об.%O_2/N_2 при 600 °C в течение 30 минут и восстановлению в 5 об.%H_2/He при 600 °C в течение 1 часа. Цикл состоял из 4 этапов: подача 15 об.% CH_4/N_2 в течение 1 минуты, далее продувка N_2 в течение 2 минут, после этого подавали смесь 15 об.% CO_2/N_2 в течение 1 минуты и завершали продувкой N_2 в течение 2 минут. Цикл повторяли 12 раз.

На рисунке 1 показана зависимость концентраций реагентов и продуктов химического циклирования углекислотной конверсии метана для 1-ого цикла на примере катализатора $Ni/Ce_{0.75}Pr_{0.1}Zr_{0.15}O_2$.

В ходе этапа восстановления происходит образование H_2 и CO в результате взаимодействия метана с подвижным кислородом носителя. На этапе окисления происходит превращение CO_2 в CO, с одновременным реокислением носителя и восполнением кислорода, затраченного на этапе восстановления. Важно отметить, что окисления металлического никеля не происходит, ввиду термодинамических ограничений [1].

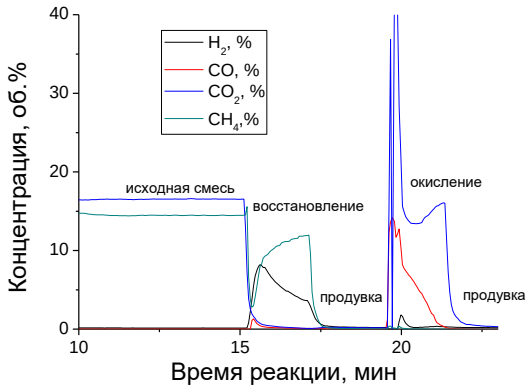


Рис. 1. Зависимость концентрации реагентов и продуктов от времени реакции. T=700 °C, τ=10 мс

На рисунке 2а представлена зависимость конверсии метана от номера цикла и состава носителя. Найдено, что модификация носителя Pr приводит к росту активности катализатора, что согласуется с ранее полученными качественными закономерностями в углекислотной конверсии метана для изучаемой группы катализаторов. Сравнение H_2/CO в стационарном режиме реакции углекислотной конверсии метана и при химическом циклировании для стадии восстановления показано на рисунке 2б. Проведение реакции в режиме химического циклирования позволяет получать синтез-газ с увеличенным до 4 соотношением H_2/CO.

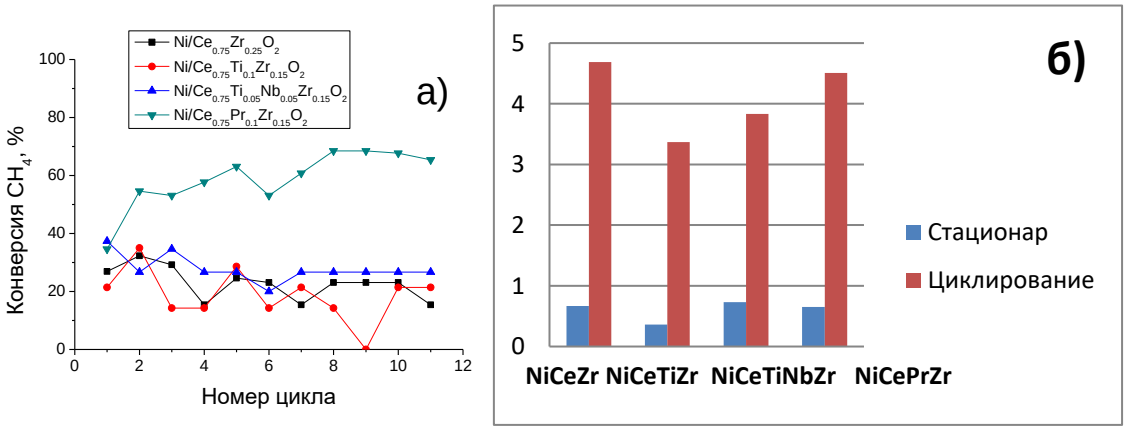


Рис. 2. Зависимость конверсии метана от номера цикла. T=700 °C, τ=10 мс (а). Соотношение H_2/CO при стационарном режиме и химическом циклировании. T=700 °C, τ=10 мс (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект №18-73-10167.

Литература

1. A. Löfberg, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, A. Rubbens, L. Jalowiecki-Duhame, *Appl. Catal. B: Environ* 2017, **212**, 159-174.
2. R. Li, J. Zhang, J. Shi, K. Li, H. Liu, X. Zhu, *J. Fuel Chem. Technol* 2022, **50 (11)**, 1458-1470.
3. M. Simonov, Y. Bespalko, E. Smal, K. Valeev, V. Fedorova, T. Krieger, V. Sadykov, *Nanomaterials* 2020, **10**, 1281.

СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Харченко Н.А.[1,2], *Пахарукова В.П.*[1,2], *Горлова А.М.*,[1,2] *Стонкус О.А.*,[1] *Сараев А.А.*,[1] *Рогожников В.Н.*[1], *Потемкин Д.И.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

Исследования, направленные на уменьшение влияния деятельности человека на окружающий мир, по-прежнему вызывают большой интерес научного сообщества. Одним из направлений таких работ является поиск методов по уменьшению выбросов углекислого газа. Реакция селективного метанирования диоксида углерода, известная как реакция Сабатье, представляет практическую важность как метод утилизации CO_2 с одновременным синтезом энергоносителя.

Известно, что катализаторы на основе рутения являются высокоактивными в процессах метанирования оксидов углерода при сравнительно низких температурах (200-250°C) и малом содержании активного компонента (~1-5 ат. %) [1-3]. Наиболее эффективными являются катализаторы на основе легко восстанавливаемого оксидного носителя, в частности диоксида церия Ru/CeO_2 и смешанных церий-циркониевых оксидов $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$. Однако, несмотря на большое количество работ по исследованию активности данных катализаторов, практически отсутствует информация о структуре нанесенных рутений-содержащих частиц. Причиной является сложность структурной диагностики нанесенных частиц активного компонента из-за их высокой дисперсности. Расширение представлений о структурной организации катализаторов Ru/CeO_2, $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ необходимо для понимания взаимосвязей между структурными особенностями катализаторов и их каталитическими свойствами. Для исследований таких систем требуется привлечение методов с высокой чувствительностью к ультрадисперсным материалам, в том числе, позволяющих изучать структуру на атомарном уровне. Так в работе [4] использование метода EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) спектроскопии позволило выявить состояние и локальную структуру высокодисперсных соединений рутения в катализаторе Ru/CeO_2. Еще одним эффективным методом диагностики систем на атомарном уровне является рентгенографический метод анализа распределения атомных пар (atomic pair distribution function analysis – PDF analysis).

В докладе будут представлены результаты исследований структурных особенностей нанесенных гетерогенных катализаторов $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ с использованием широкого комплекса методов структурной диагностики: методов порошковой дифракции, методов электронной микроскопии высокого разрешения, а также рентгенографического метода анализа распределения атомных пар. Будет уделено внимание изучению изменений состояния и структуры компонентов катализаторов при их активации в восстановительной водородсодержащей атмосфере методами порошковой дифракции в режиме in situ и рентгенофотоэлектронной спектроскопии в режиме pseudo in situ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21–73–20075).

Литература

1. Kim A. et al. Mesoporous TiO2 support materials for Ru-based CO2 methanation catalysts //ACS Applied Nano Materials. – 2019. – Т. 2. – №. 5. – С. 3220–3230.
2. López-Rodríguez S. et al. Effect of Ru loading on Ru/CeO2 catalysts for CO2 methanation //Molecular Catalysis. – 2021. – Т. 515. – С. 111911.
3. Rynkowski J. M. et al. Characterization of Ru/CeO2-Al2O3 catalysts and their performance in CO2 methanation //Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2000. – Т. 71. – С. 55-64.
4. Nakaji Y. et al. Mechanism of formation of highly dispersed metallic ruthenium particles on ceria support by heating and reduction //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 34. – С. 20817–20828.

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ БИОМАССЫ МИСКАНТУСА В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ И РАСТВОРИМЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Черепанова К.С., Медведева Т.Б., Жужгов А.В., Громов Н.В., Пармон В.Н.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Потребление ископаемых видов топлива влечет за собой как экономические, так и экологические проблемы. Истощение запасов ископаемого топлива делает актуальным разработку технологий, основанных на альтернативном виде сырья – возобновляемой растительной биомассе. Предложенным способом можно получать широкий ряд ценных химических продуктов, например, органические кислоты, многоатомные и низшие спирты, фурановые производные. Среди перспективных соединений можно отметить 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), относящийся к молекулам-платформам (от англ. Platform molecules). Данное соединение может выступать в качестве предшественника соединений, широко применяемых в различных отраслях промышленности (химическая, полимерная, фармацевтическая и др.). В качестве субстрата для получения 5-ГМФ можно использовать сельскохозяйственные отходы (шелуха и солома злаковых, жом сахарных культур и жмых масленичных) [2, 3], энергетические культуры (мискантус) и др.

Данная работа посвящена исследованию способов получения 5-ГМФ и глюкозы из целлюлозы, выделенной из биомассы мискантуса Сибирского.

В работе рассмотрены несколько типов каталитических систем: 1) образцы диоксида циркония ZrO_2-СВЧ, приготовленные путем СВЧ-обработки нитрата цирконила с варьированием времени обработки, мощности печи и температуры; 2) образец S-4-N-32 – углеродный материал «Сибунит-4», окисленный 32 %-ым раствором азотной кислоты (T = 90 °C, t = 2 ч); 3) фосфат железа (III) (Alfa Aesar). Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов (низкотемпературной адсорбцией N_2, ПЭМ, РФА, $pH_{суспензии}$). Удельная площадь поверхности образцов находилась в диапазоне 11-320 $м^2/г$. Согласно данным РФА, образцы ZrO_2-СВЧ-5(7/8/9) имеют рентгеноаморфную структуру, а остальные образцы ZrO_2-СВЧ имеют кристаллическую структуру с моноклинной и тетрагональной фазами. Поверхностная кислотность была оценена по значению pH супензии. Для ZrO_2-СВЧ образцов данный параметр варьировался в диапазоне 1,9-6,6, а для катализаторов S-4-N-32 и $FePO_4$ значения составили 5,0 и 3,9 соответственно.

В ходе работы был определен количественный состав мискантуса Сибирского. Содержание основных компонентов целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина составило 49, 28 и 20 % соответственно. Перед делигнификацией мискантус был механически активирован в планетарной мельнице в течение 10-30 минут (образцы Ми-10-30). Целлюлозосодержащий продукт из мискантуса был выделен путем окислительной делигнификации по методике [4], адаптированной под недревесное сырье. Оптимальные параметры делигнификации мискантуса были следующими: температура процесса – 100 °C, гидромодуль 26, содержание катализатора сульфата марганца (II) – 1 мас.%, концентрация H_2O_2 и CH_3COOH 6 и 25 мас.% соответственно, время механической активации субстрата – 10 минут. Окислительная делигнификация мискантуса позволила снизить содержание лигнина до 9 мас.%. Образец с наименьшим содержанием лигнина ДМи-10 был подвергнут дополнительной пероксидной отбелке (ДОМи-10) [5]. После такой обработки содержание лигнина в выделенной целлюлозе

составило 1 мас.%. Все образцы целлюлозы и мискантуса исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии, а варочные растворы после делигнификации – методом ВЭЖХ с предварительной дериватизацией 2,4-динитрофенилгидрозином. Согласно данным РФА, индекс кристалличности для образцов мискантуса до делигнификации (Ми-0-30) находился в диапазоне 73-76 %. Окислительная обработка мискантуса (образцы ДМи-10-30) приводит к увеличению данного показателя до 82 %. Показано, время механической активации субстрата слабо влияет на показатель индекса кристалличности. ИК-спектры образцов целлюлозных продуктов содержат полосы при 3600-3200, 2900, 1430, 1370, 1320 и 890 см$^{-1}$, характерные для целлюлозы. В образцах ДМи-(10-30) и ДоМи-10 интенсивность полосы в области 1502 см$^{-1}$, характеризующей валентные колебания С=С ароматических колец и внеплоскостное колебание С – О арильной группы в остаточном лигнине, существенно снижается. В варочном растворе определен выход моносахаридов, который составил 20 мас.%. Преимущественно гемицеллюлозы в варочном растворе представлены ксилозой.

Все приготовленные каталитические системы, а также катализаторы растворимых кислот (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HCOOH, CH_3COOOH) были испытаны в процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы, выделенной из мискантуса. Наибольшей эффективностью обладал катализатор $FePO_4$, в присутствии которого из образца ДОМи-10 удается получить 5-ГМФ и глюкозу с выходами 7 и 18 мас.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ 22-23-01012).

Литература

1. V. M. Chernyshev, O. A. Kravchenko, V. P. Ananikov, Russian Chemical Reviews 2017, **86**, 357.
2. K.S. Cherepanova, N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, Catalysis: from science to industry 2022, 97.
3. Н.В. Громов , М.Н. Денисова , Т.Б. Медведева, Д.А. Яценко, О.П. Таран, Журн. СФУ. Химия 2019, **12**, 434-444.
4. I.G. Sudakova, N.V. Garyntseva, A.I. Chudina, B.N. Kuznetsov, Catalysis in Industry 2020, **12**, 265-272.
5. Пат. 2370532 Р.Ф.: МПК С 12 N 1/20 / Г-И. Сома [и др.] – № 2006114032/13.

ПОЛУЧЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИМЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Mo-V-P ГПК

Черенков И.А., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н., Громов Н.В., Пармон В.Н.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Муравьиная кислота (МК) представляется перспективным источником водорода, в 1 л МК содержится 53 г H_2. К преимуществам МК относятся более легкие и безопасные хранение и транспортировка по сравнению с молекулярным водородом [1, 2]. В литературе показана возможность получения муравьиной кислоты из возобновляемой биомассы и/или ее основных компонентов путем ее гидролиза-окисления/окисления (OxFA-процесс) [3]. Как правило, синтез МК осуществляют из моносахаридов (глюкозы, ксилозы, фруктозы) и химически чистых полисахаридов (целлюлозы, ксилан). Число исследований, направленных на прямое превращение растительной или микробиальной биомассы, незначительно [4]. В нашей работе мы предлагаем использовать в качестве источника растительного сырья отход сельского хозяйства – шелуху овсяной культуры. Такое сырье привлекает внимание тем, что 1) в составе шелухи овса содержание полисахаридов достигает 75 мас.%, 2) данное сырье не перерабатывается, не утилизируется, а только складируется в отвалах, при этом занимая обширные площади, 3) массовая доля отходов при шелушении овса составляет 42 мас.%, 4) доступность сырья, т.к. Алтайский край и Новосибирская область являются лидерами по посеву и сбору данной культуры. Другим перспективным источником сырья для синтеза муравьиной кислоты является «энергетическая культура» – Мискантус Сибирский. Мискантус представляется технической культурой, которая характеризуется высокой продуктивностью, неприхотливостью при выращивании, а также возможностью произрастать на землях, не предназначенных для земледелия.

Mo-V-P гетерополикислоты (ГПК-x, где x=1, 2, 3, 4, 5 и 8) являются перспективными катализаторами гидролиза-окисления растительного сырья в МК. К преимуществам применения ГПК можно отнести широкий диапазон варьирования состава кислоты, что позволяет подбирать наиболее оптимальную структуру для конкретного субстрата. ГПК катализаторы характеризуются высокой бренстодовской кислотностью и окислительным потенциалом. Так, показана высокая эффективность ГПК в превращении полисахарида целлюлозы в МК (до 68%) [5,6].

В данном докладе показана возможность получения МК из недревесного сырья. Проведена оптимизация условий процесса гидролиза-окисления мискантуса и шелухи овса в присутствии ГПК-x катализаторов, а также изучено влияние кислотности и структуры гетерополианиона на выход целевого продукта и конверсию субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект №17-73-30032

Литература

1. Edwards P., Kuznetsov V., David B., Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences. – 2007. – **365**. – С. 1043-56

2. Valentini F., Kozell V., Petrucci C., Marrocchi A., Gu Y., Gelman D., Vaccaro L., Energy & Environmental Science. – 2019. – **12**, № 9. – С. 2646-2664.
3. Wölfel R., Taccardi N., Bösmann A., Wasserscheid P. Green Chemistry. 2011, **13**, 2759-2763
4. Sorokina K.N. , Samoylova Y.V. , Gromov N.V. , Ogorodnikova O.L. , Parmon V.N. Bioresource Technology. 2020. **317.**1-9.
5. Zhang J., Sun M., Liu X., Han Y. Catalysis Today. – 2014. – **233**. – С. 77-82.
6. Reichert J., Brunner B., Jess A., Wasserscheid P., Albert J., Energy & Environmental Science. – 2015. – **8**, № 10. – С. 2985-2990.

КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА НА ОСНОВЕ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Черных М.В., Савельева А.С., Мамонтов Г.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

Загрязнение воздуха озоном в последнее время становится все более серьезной экологической проблемой [1]. Его принято делить на внешнее, в котором озон образуется в результате фотохимических реакций между молекулами летучих органических соединений и оксидами азота, и внутри помещений, в котором озон может попадать вместе с воздухом из окружающей среды, а также образовываться в процессе эксплуатации копировальных и воздухоочистительных устройств, стерилизаторов, озонаторов и др. приборов. Поскольку длительное воздействие озона может приводить как к головным болям, раздражении слизистых, так и к более серьезным последствиям, например упадку сердечной деятельности, разложение озона является актуальной задачей. Каталитическое разложения озона – наиболее перспективный метод очистки воздуха от озона. Среди катализаторов разложения озона высокой каталитической активностью обладают благородные металлы (Pt, Pd и др.), однако, их практическое применение ограничено ввиду высокой стоимости, поэтому в последнее время все большее внимание исследователей привлекают катализаторы на основе оксидов марганца и других переходных металлов [2]. Добавление в состав Mn-катализаторов других оксидов переходных металлов может изменять морфологию катализатора и увеличивать активность в разложении озона. Таким образом, целью настоящей работы было исследовать влияние способа активации носителя и способа нанесения оксидов переходных металлов (MnO_2, CuO, NiO) на структуру и каталитические свойства катализаторов на основе кордиеритовой ячеистой керамики в реакции разложения озона.

Активация кордиеритового носителя ($2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$) перед нанесением активных компонентов необходима, поскольку исходный носитель не является пористым и имеет удельную поверхность менее 0,04 $м^2/г$ (рис. 1 (а)). Носитель выдерживали в растворах $H_2C_2O_4$, NaOH и HNO_3 при варьировании концентраций, времени и температуры выдержки. Для получения катализаторов активированный в растворе 2 моль/л щавелевой кислоты носитель (образец sCOR_$2H_2C_2O_4$) пропитывали методом вакуумной пропитки (катализатор cCOR_vac, нанесено 1,8 масс. % оксидов), однократной пропиткой (cCOR_1, 2,0 масс. %), двукратной пропиткой (cCOR_2, 3,8 масс. %). Для второй серии катализаторов использовали носитель, приготовленный в оптимизированных условиях (sCOR_opt). Пропиткой по влагоемкости оптимизированного носителя было нанесено 9,6 масс. % оксидов. Затем проводили прокалку катализатора при температурах 500 (cCOR_500), 700 (cCOR_700) и 900 ^oC (cCOR_900). Массовое соотношение оксидов в полученных катализаторах составило MnO_2:CuO:NiO = 3:2:1. Все носители и катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (низкотемпературная адсорбция N_2, рентгенофазовый анализ, температурно-программируемое восстановление H_2 и др.). Каталитическую активность исследовали в реакции разложения озона при варьировании скорости потока воздуха, начальной концентрации озона и температуры.

На рис. 1 (а) приведены результаты низкотемпературной адсорбции N_2 для кордиеритовой керамики до и после активации. Показано, что обработка NaOH приводит к формированию в структуре носителя мезопор, удельная поверхность

увеличивается до 1,6 м^2/г. Обработка кислотами HNO_3 и 1 М $H_2C_2O_4$ приводит к увеличению удельной поверхности до 52 и 56 м^2/г, соответственно, и формированию в структуре материала микропор. Дальнейшее увеличение концентрации раствора $H_2C_2O_4$ до 2 моль/л приводит к увеличению $S_{БЭТ}$ до 99 м^2/г, однако при этом материал становится хрупким. При травлении кордиерита в оптимизированных условиях $S_{БЭТ}$ составила 74 м^2/г. Поскольку продукты разложения щавелевой кислоты, по сравнению с азотной, более безопасны для окружающей среды, активацию носителей в оптимизированных условиях проводили с использованием щавелевой кислоты.

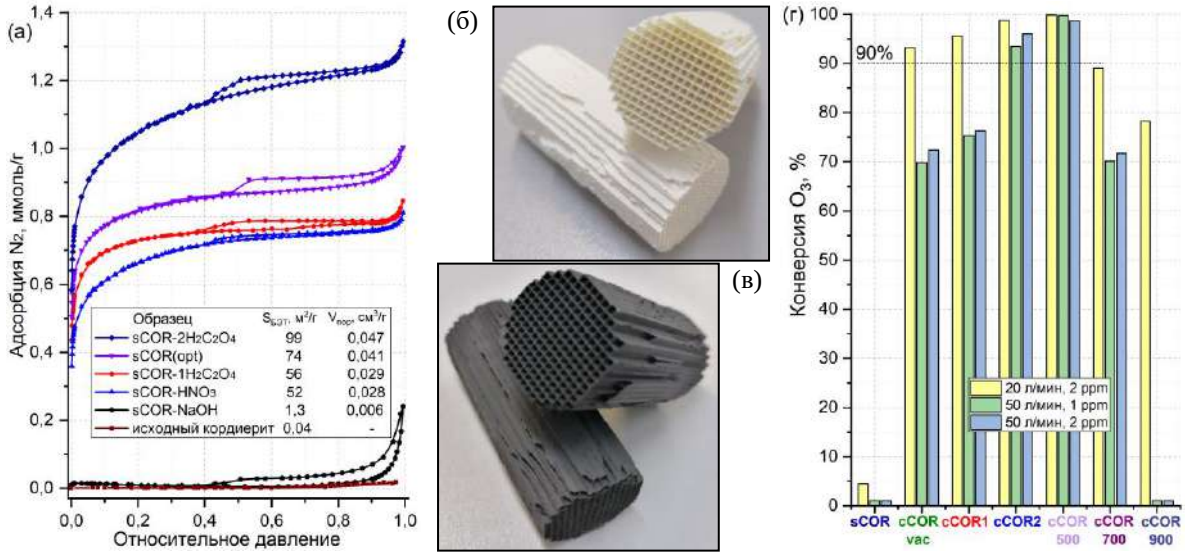


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции для носителей (а), фотографии лабораторных образцов носителя (б) и катализатора (в) на основе кордиерита, конверсия озона на катализаторах (г)

Методами низкотемпературной адсорбции N_2 и рентгенофазовым анализом было показано, что для катализаторов после пропитки смесью активных компонентов нанесенные оксиды находятся в высокодисперсном слабо-окристаллизованном состоянии. С ростом температуры прокаливания для второй серии катализаторов от 500 до 900 ºС происходит уменьшение удельной поверхности от 44 до 1 м^2/г, что связано со спеканием нанесенных частиц, закрытием пор носителя.

На рис. 1 (б) приведены конверсии озона для катализаторов при комнатной температуре. С ростом количества нанесенных оксидов от 0 до 9,6 масс. % наблюдается рост конверсии озона, однако, при увеличении скорости потока воздуха от 20 до 50 л/мин конверсия снижается, что может быть связано с недостаточным временем контакта между катализатором и молекулами озона. Наибольшей каталитической активностью обладает образец cCOR_500. Конверсия O_3 при скорости потока воздуха 50 л/мин и начальной концентрации озона 2 ppm для него составила около 99 %.

Таким образом, показано, что способ активации носителя влияет на пористую структуру кордиерита. Пропиткой носителя, приготовленного в оптимизированных условиях, удалось получить наиболее активный катализатор разложения озона.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы развития Томского государственного университета «Приоритет-2030».

Литература

1. J. Zhang, Y. Wei, Z. Fang, *Front. Immunol.* 2019, **10**, 2518.
2. M. Namdari, C.-S. Lee, F. Haghighat, *Build. and Environ.* 2021, **187**, 107370.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 4. – Каталитические процессы переработки углеводородного сырья.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЙ- МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ: ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМОГО БИМОДАЛЬНОГО ПЭ

Гуань Пэн[1,2,3], Микенас Т.Б.[2], Мацько М.А.[2], Захаров В.А.[2]

[1]НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия
[2]ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия
[3]Хэйлунцзянский университет, 150080, ул. Сюефу, 74, г. Харбин, Китайская народная республика

Известно, что нанесенные ванадий - магниевые катализаторы (ВМК) значительно отличаются от традиционных титан- магниевых катализаторов (ТМК) в отношении регулирования молекулярной структуры полиэтилена (ПЭ) и сополимеров этилена с α–олефином. Прежде всего, в отличие от ТМК, ВМК позволяют получать ПЭ с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) в одном реакторе полимеризации. Однако основной проблемой при применении ВМК для получения ПЭ, является их дезактивация в присутствии водорода в качестве регулятора полимерной цепи.

Ранее было обнаружено, что активность ТМК резко возрастает при снижении содержания Ti в катализаторах до 0,1 мас. % [1]. В случае нанесенных ВМК, закрепление VCl_4 на $MgCl_2$ происходит аналогично закреплению $TiCl_4$, на тех же центрах носителя, включающих координационно-ненасыщенные ионы Mg^{2+} [2].

Мы исследовали влияние содержания ванадия в ВМК на активность, величину полидисперсности (M_w/M_n) ПЭ, чувствительность к H_2 как переносчику полимерной цепи при использовании двух образцов ВМК с низким (0,1 % масс.) и высоким (4 % масс.) содержанием ванадия. Было обнаружено, что «низкопроцентный» ВМК более активен (на грамм V) в полимеризации этилена в отсутствие (≈ в 6 раз) и в присутствии (в 1.4 раза) водорода, чем ВМК с высоким содержанием ванадия. На обоих катализаторах получается ПЭ с широким бимодальным ММР, величина которого увеличивается при увеличении концентрации H_2. Путем разложения кривых ММР бимодального ПЭ на две фракции проведен анализ влияния содержания H_2 на содержание и молекулярно-массовые характеристики низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций. По этим данным впервые определены константы скорости реакции переноса цепи с водородом (K_{tr}^{H}) для двух групп активных центров ВМК, производящих различные фракции бимодального полиэтилена.

Литература

1. Echevskaya L.G. et al. J. Appl. Pol. Sci. 2006, V. **102**, N. **6**, P. 5436-5442.
2. Захаров В.А. и др. Кинет. Катал.,1988, т. **29**, с.1267.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА MoW-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Акимов Ал.С., Жиров Н.А., Акимов А.С.

ИХН СО РАН, 634055, пр-т Академический, 4, г. Томск, Россия

Перспективным направлением исследований по разработке каталитических систем для гидропроцессов является использование в качестве активного компонента полиоксомолибдатных соединений (ПОМ). Ведутся исследования и разработки в сфере применения гетерополи- и изополисоединений в качестве катализаторов для различных процессов, в том числе и для гидропроцессов для нефтепереработки. Несмотря на тот факт, что публикаций по ПОМ меньше по сравнению с гетерополисоединениями, в последнее время наблюдается тенденция к их росту. Благодаря ряду таких физико-химических свойств как большая площадь поверхности и высокая активность [1-3], существуют все основания полагать, что потенциал ПОМ в качестве активного компонента каталитических систем в гидропроцессах углеводородного сырья огромен.

Целью данной работы является синтез и исследование свойств предшественников активной фазы каталитических систем облагораживания углеводородного сырья.

В настоящей работе, предшественник активного компонента приготовлен по оригинальной методике - путем предварительной термической обработки дисульфидов молибдена и вольфрама и их последующей механоактивации в вибрационной мельнице с варьированием различных параметров (продолжительность, присутствие/отсутствие поверхностно-активных веществ различной природы и т.д.). Затем к полученному механокомпозиту добавляли пероксид водорода (3 % мас.) для приготовления Mo, W – содержащих растворов. Сформированными растворами с привлечением традиционного метода пропитки по влагоемкости был синтезирован ряд алюмооксидных каталитических систем.

Результаты были проанализированы с применением ряда физико-химических методов анализа: рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Таким образом, с использованием оригинальной методики был синтезирован ряд каталитических систем. Полученные системы охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования и предварительно протестированы в гидродесульфировании модельного сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. M. Lechner, R. Guettel, C. Streb, Dalton Trans., 2016, **45**, 16716–16726.
2. M. Myachina, N. Gavrilova, V. Nazarov, Coll. Surf., A: Physicochem., Eng, 2022, **644**, 8.
3. N. Miras, J. Richmond, D-L Long, and L. Cronin, J Am Chem Soc., 2012, **134**, 3816-3824.

НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Балбенко Т.Н., Терехова Е.Н., Бельская О.Б.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Нанесенные палладиевые катализаторы составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов и находят широкое применение в процессах малотоннажной химии и тонкого органического синтеза [1]. В качестве носителей в данных катализаторах используются различные углеродные и неорганические материалы [2]. Перспективными носителями также являются материалы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ). СДГ - это неорганические соединения с гидротальцитоподобной структурой $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}\cdot mH_2O$, состоящей из положительно заряженных гидроксидных слоев двух- и трехвалентных металлов и компенсирующих заряд анионов A^{n-} в межслоевом пространстве [3, 4]. Такими межслоевыми анионами могут быть как анионы осадителя и осаждаемых солей, так и специально вводимые анионы, в том числе анионные формы предшественника активного металла. Ранее было установлено [4], что интеркалирование $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ в межслоевое пространство СДГ способно влиять на дисперсное и электронное состояние нанесенного металла в готовом катализаторе и его каталитические свойства.

С использованием H_2PdCl_4 были синтезированы палладиевые катализаторы на основе MgAl-СДГ (Mg/Al=2), различающиеся природой межслоевого аниона (CO_3^{2-} и OH^-), и изучено влияние состояния палладия и основности носителя на активность и селективность катализаторов в реакциях превращения альдегидов различной структуры. В качестве объектов исследования были выбраны ароматические альдегиды – бензальдегид и коричный альдегид. Гидрирование проводили в условиях автоклавного эксперимента при температуре 40-80 ºС, давлении 0.5 МПа в среде этанола; предобработка катализатора включала восстановление в токе водорода при 300 ºС в течение 2 часов.

При превращении бензальдегида в среде этилового спирта возможны реакции гидрирования карбонильной группы, гидродеоксигенации до толуола, а также образования продуктов совместных превращений с растворителем (бензилэтиловый эфир, диэтилацеталь бензальдегида) [5]. Состав продуктов определяется кислотностью носителя, размерами частиц нанесенного палладия и зависит от температуры реакции. При использовании катализаторов на основе MgAl-СДГ наблюдалось селективное образование бензилового спирта для всех образцов $1\%Pd/MgAlO_x$, независимо от состава предшественника носителя ($MgAlO_x$-CO_3, $MgAlO_x$-OH) и дисперсности палладия. Увеличение температуры реакции от 40 до 80 ºС привело к росту конверсии (в 4 раза для $1\%Pd/MgAlO_x$-CO_3 и в 1.5 раза для 1%Pd/ $MgAlO_x$-OH) без изменения селективности. Максимальная конверсия 79% достигалась для $1\%Pd/MgAlO_x$-CO_3 при 80 ºС.

В случае коричного альдегида преимущественно осуществлялось гидрирование двойной связи с образованием фенилпропионаля с высокой селективностью (рис. 1).

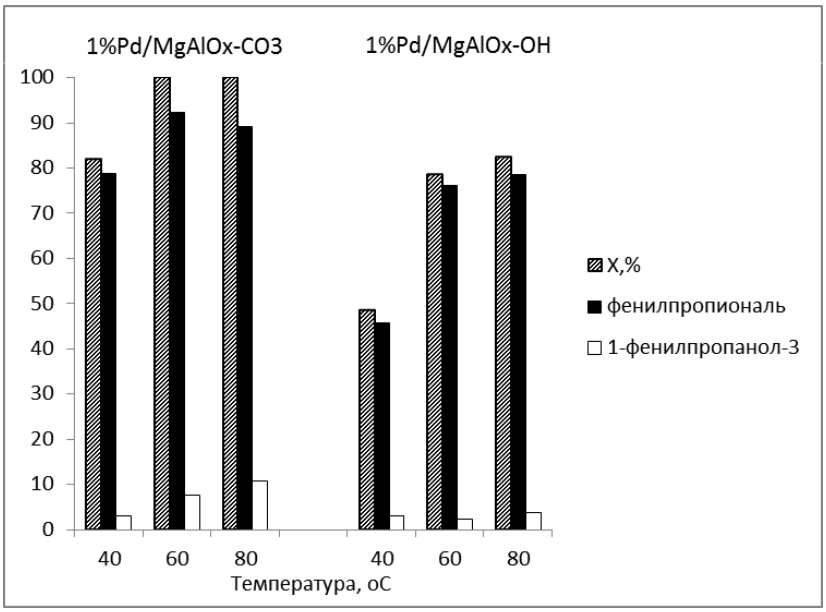


Рис. 1. Зависимость конверсии и выхода продуктов гидрирования коричного альдегида от температуры

При использовании катализатора 1%Pd/MgAlO$_x$-CO$_3$ в диапазоне температур 40-80 ^{o}C конверсия составляла 80-100% при селективности образования фенилпропионаля 89 - 96%. При использовании катализатора 1%Pd/MgAlO$_x$-OH при повышении температуры отмечался рост конверсии от 48 до 82%, основным продуктом также являлся фенилпропиональ (селективность его образования 94 – 97%). Селективность по фенилпропанолу в продуктах реакции в обоих случаях не превышала 11%.

Для обеих реакций было установлено, что конверсия субстратов определялась дисперсностью нанесенного палладия, имеющей значения 26% и 11% для 1%Pd/MgAlO$_x$-CO$_3$ и 1%Pd/MgAlO$_x$-OH соответственно. При этом не наблюдалось заметного влияния различий в осно́вности использованных носителей на направления превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. Р.М. Мироненко, О.Б. Бельская, В. А. Лихолобов, *Рос. Хим. Ж.* 2018, **62 (1-2)**, 141.
2. A. Karnitski, J.-W. Choi, D.J. Suh, C.-J. Yoo, H. Lee, K.H. Kim, C.S. Kim, K. Kim, J.-M. Ha, *Catal Today* 2022, In Press
3. D.G Evans, X. Duan, *Chem. Commun.* 2006, **5**, 485.
4. О.Б. Бельская, В.А. Лихолобов, *Рос. Хим. Ж.* 2018, **62 (1-2)**, 24.
5. О.Б. Бельская, Р.М. Мироненко, В.А. Лихолобов, *Теорет. и Эксперим. Химия* 2012, **48 (6),** 359.

РОЛЬ ОКСИДА ВАНАДИЯ В ДОБАВКАХ К КАТАЛИЗАТОРУ КРЕКИНГА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ СЕРЫ В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ

Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., Юртаева А.С., Ковеза В.А.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Основным гетероатомным компонентом, входящим в состав сырья каталитического крекинга, является сера. В зависимости от состава катализатора сера сырья может переходить либо в сероводород, либо в жидкие продукты крекинга, либо в кокс. При сгорании последнего в процессе регенерации образуется большое количество выбросов SOx. На установку каталитического крекинга приходится от 20 до 50 % выбросов типичного нефтеперерабатывающего завода, представляющих собой преимущественно газы регенерации отработанного катализатора. Оксиды серы SOx, присутствующие в них, обладают выраженными кислотными свойствами и являются основным источником загрязнения атмосферы [1]. Как правило, содержание серы в негидроочищенных типах сырья (негидроочищенные вакуумные газойли, остатки) варьируется от 5000 до 20000 ppm. С целью снижения выбросов оксидов серы с газами регенерации катализаторов крекинга применяются добавки, обеспечивающие улавливание и перенос соединений серы из регенератора в реактор. Такие добавки обладают двумя ключевыми функциями: одна функция добавки обеспечивает окисление оксида серы IV до оксида серы VI, а вторая адсорбцию SO_3 в виде сульфата [2].

Одной из стадий каталитического цикла переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор (в виде сероводорода) является стадия восстановления образованных при окислительной регенерации сульфатов в условиях восстановительной среды реактора (в присутствии углеводородов). Данная стадия в большей степени формирует стабильные свойства добавки, поскольку определяет полноту разрушения сульфатов и восстановление исходной адсорбционной емкости по отношению к оксидам серы. В качестве восстановительного компонента может быть использован оксид ванадия.

Испытание стабильных свойств добавки определяется по изменению значений адсорбционной емкости активного компонента добавки при повторении пяти циклов, включающих в себя следующие стадии:

- восстановление в токе пропилена (5% пропилена в азоте) при 500 °C в течение 15 минут с целью перевода образованных на стадии окисления сульфатов в сульфиды и в последующем в оксиды;
- продувка системы азотом при разогреве реактора от 500 до 700 °C;
- окисление и адсорбция в токе оксида серы IV (4000 ppm) в воздухе при 700 °C;
- продувка системы азотом при охлаждении реактора от 700 до 500 °C.

На рисунке 1 представлены результаты циклических исследований способности к адсорбции оксида серы VI и восстановлению сульфатированных образцов добавок: Ce,Mg,Al- и Ce,V,Mg,Al-оксидов с соотношением Mg:Al ≈ 6, содержанием CeO_2 ≈ 10 мас.% и V_2O_5 ≈ 2 мас. %, соответственно. Смешанный оксид, содержащий в своем составе оксид ванадия, показывает более стабильные свойства после проведения 5 циклов «адсорбция SO_3 – восстановление сульфатов»: снижение адсорбционной емкости к SO_3 ($S_{адс}$) для Ce,V,Mg,Al-оксида составило 22%, в то время как для Ce,Mg,Al-оксида снижение $S_{адс}$ составило 54%.

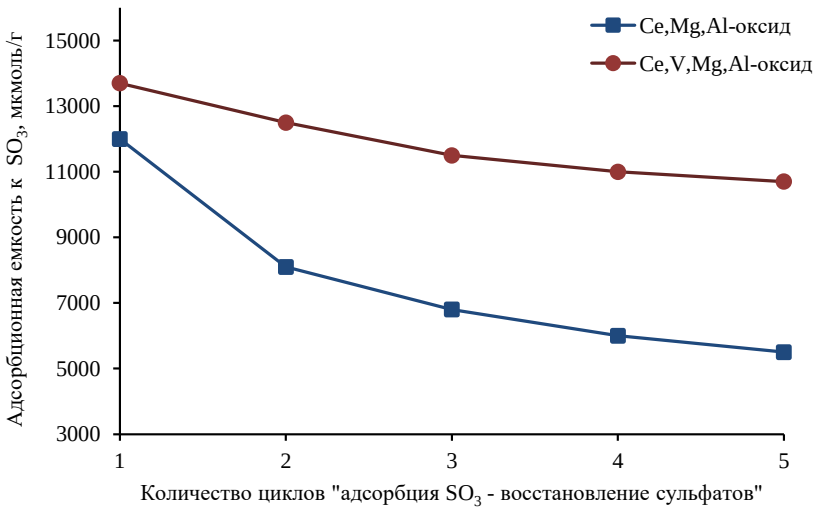


Рис. 1. Циклические исследования способности к адсорбции оксида серы VI и восстановления сульфатированных добавок образцов Ce, Mg, Al- и Ce, V, Mg, Al- оксидов с соотношением Mg:Al ≈ 6, содержанием CeO_2 ≈ 10 мас.% и V_2O_5 ≈ 2 мас. %, соответственно

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. M. K. Maholland, *Jour. Petr. Tech. Quart.* 2004, **9**, 71.
2. A. Bhattacharyya, J. S. Yoo, *Jour. Stud. Surf. Sc. Cat.* 1993, **76**, 531.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ

Васютин П.Р.[1], *Синев М.Ю.*[1], *Гордиенко Ю.А.*[1], *Лагунова Е.А.*[1], *Ивакин Ю.Д.*[2]

[1]*ФИЦ ХФ РАН, 119991, ул. Косыгина, 4, г. Москва, Россия*
[2]*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,*
119991 ул. Ленинские горы, 1, стр.3, г. Москва, Россия

Процессы получения олефинов селективным окислением лёгких алканов (ЛА – метана и этана) являются привлекательными с точки зрения повышения эффективности использования компонентов природного газа. Ключевым этапом при создании таких технологий является разработка эффективных катализаторов.

К числу систем, проявляющих наиболее высокую активность в окислении ЛА в олефины, относятся простые и сложные оксиды, содержащие редкоземельные (РЗЭ) и щелочноземельные (ЩЗЭ) элементы [1].

Одним из перспективных и быстроразвивающихся методов синтеза сложных оксидов является обработка их предшественников в среде водных флюидов (ВФ) [2]. Гидратированные формы оксидов характеризуются высокой подвижностью элементов структуры – часто более высокой, чем при термообработке при существенно более высоких температурах. Кроме того, при обработке в среде ВФ имеется значительное число варьируемых параметров (температура, плотность ВФ, состав предшественников, введение различных добавок), что позволяет направлять синтез в сторону образования определённых соединений и фаз, в том числе – различных метастабильных форм, термический синтез которых невозможен.

Целью данного исследования является получение эффективных катализаторов окислительных процессов конденсации метана и дегидрирования этана на основе сложных оксидных систем, содержащих оксиды ЩЗЭ и РЗЭ, а также оксиды алюминия. В частности, решалась задача изучения возможности формирования композитов заданного химического состава и структуры при обработке соединений-предшественников в среде ВФ и выявления закономерностей влияния условий (параметров состояния, состава флюида) на протекание процессов химического синтеза, фазообразования и структурообразования под действием ВФ.

Установлены соотношения реакционных способностей соединений ЩЗЭ и лантана в отношении образования алюминатов при обработке в ВФ, что представляет интерес в отношении синтеза высокоактивных катализаторов окисления метана.

В системах Al_2O_3–MO (M – Mg, Ca, Sr, Ba) полученных термообработкой и обработкой ВФ показано, что при высокотемпературной обработке смесей гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ с нитратами металлов II группы образуются в основном алюминаты состава MAl_2O_4, иногда – с примесью алюминатов иного состава. Если те же смеси проходят предварительную обработку в водном флюиде (400°C, плотность флюида 0,2 г/см^3), то состав образца более сложный, что связано с дегидратацией и частичным структурированием Al-содержащего компонента в процессе обработки в среде ВФ.

Также удалось выяснить химическую роль добавки аммиака к ВФ при синтезе алюминатов металлов II группы. Показана ключевая роль стадии щелочного гидролиза – вытеснения гидроксидов ЩЗЭ и магния из этих солей, предшествующей восстановлению анионов NO_3^- или NO_2^-.

На примере системы La_2O_3–Al_2O_3 продемонстрирована возможность варьирования фазового состава, а также морфологии компонентов на оксидном носителе при

обработке предшественников в среде ВФ. Установлено различие механизмов процессов формирования компонентного состава композитов при обработке ВФ и при высокотемпературной обработке.

Эксперименты, проведенные с тройными системами Al_2O_3–MO–La_2O_3 (M – Mg, Ca, Sr, Ba) показали наличие большего числа возможных направлений изменения состава и свойств получаемых композитов при обработке в среде ВФ. В зависимости от устойчивости конкретного алюмината MAl_2O_4 такая обработка может приводить как к росту, так и к снижению каталитической активности в процессе окислительной конденсации метана.

Таким образом, выявленные в ходе данной работы закономерности открывают новые возможности направленного синтеза сложных оксидов, обладающих каталитическими свойствами в отношении высокотемпературного селективного окисления лёгких алканов.

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

Литература

1. М.Ю. Синев, Ю.П. Тюленин, Б.В. Розентуллер. Кинет. катал., 1991, **32**, 896.
2. А.А. Галкин, В.В. Лунин. Усп. Химии, 2005, **74**, 24.

ВЫБОР СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МАССИВНЫХ Ni-Mo-W КАТАЛИЗАТОРОВ

Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Будуква С.В., Мухачева П.П., Герасимов Е.Ю., Пахарукова В.П., Просвирин И.П., Ларина Т.В., Климов О.В., Носков А.С.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, Россия

Массивные катализаторы гидроочистки привлекают большое внимание уже много лет. Особенностью таких катализаторов является достаточно высокое содержание активной фазы (от 80 до 100 мас.%) в сравнении с нанесёнными катализаторами. С тех пор, как компания Albemarle опубликовала информацию о разработке коммерческого Ni-Mo-W катализатора серии «Nebula», который имел активностью в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидродеазотирования (ГДА) значительно выше, чем нанесённые катализаторы [1], было опубликовано много научных работ по синтезу массивных катализаторов (особенно для промышленного применения) [2].

Современные массивные катализаторы гидроочистки представляют собой смесь соединений Ni, Mo и W. Ввиду того, что свойства оксидного предшественника определяют каталитическую активность массивного катализатора, в литературе представлено много работ по поиску предпочтительного способа синтеза. Наиболее часто встречаются методы гидротермального синтеза (ГС), прямого осаждения (ПО) и распылительной сушки раствора (РС), содержащего комплексные соединения активных металлов. В данной работе были приготовлены катализаторы с мольным соотношением Ni:Mo:W=1:0.5:0.5 методом ГС $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ГС-x, где x-температура гидротермального синтеза (95°C, 150°C и 170°C), методом ПО — $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ПО и методом РС — катализатор $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-РС.

Установлено, что частицы массивных предшественников катализаторов имеют форму близкую к сфере (ПО и РС образцы) или пирамидальную форму (ГС). Пример снимка $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ПО образца приведён на рисунке 1 – А. По данным EDX обнаружено, что молибден, вольфрам и никель распределяются равномерно на поверхности частиц. Исключением был образец $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ПО, для него наблюдались участки, обогащенные молибденом (Рис.1 - Б, В).

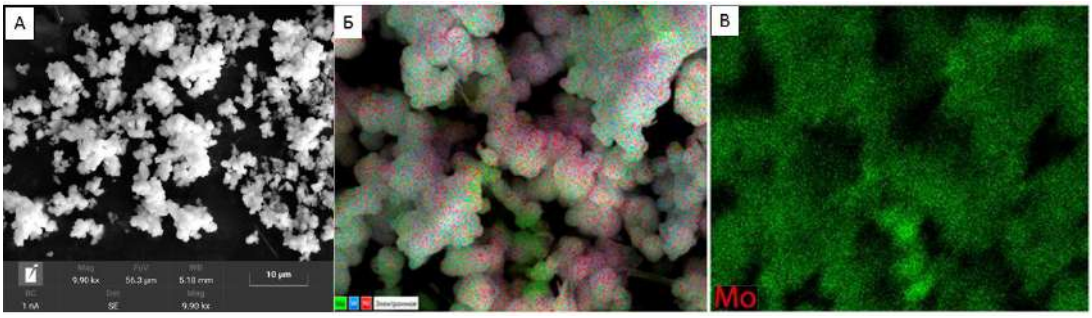


Рис. 1. SEM(A) и EDX (Б, В) снимки $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ПО катализатора

По результатам РФА было установлено, что вольфрам в образцах оксидных предшественников, приготовленных методом ГС, преимущественно находится в составе индивидуального (WO_3 или $W_{17}O_{47}$) или смешанного ($W_{1-x}Mo_xO_3$) оксида, никель и молибден находятся в виде различных молибдатов ($NiMoO_4$ или $WMoO_4$).

Образец, приготовленный методом ПО, не содержит вышеуказанных соединений, а образец, полученный методом РС, содержит фазы α-$NiMoO_4$, WO_3, $NiWO_4$ и NiO.

Катализаторы тестировали в гидроочистки прямогонной дизельной фракции (0.25 % S, 160 ppm N, температура кипения 420 ºС) при следующих условиях: температура – 330, 340 и 350 ºС, давление – 3.5 МПа, соотношение водород/сырьё – 400 нл/л, ОСПС = 2.5 $ч^{-1}$. Время выдержки на режиме составляло 24 часа. Время выхода катализатора на стабильный режим работы составляло 12 часов. После тестирования в продуктах реакции определяли остаточное содержание серы и азота (Рис. 2).

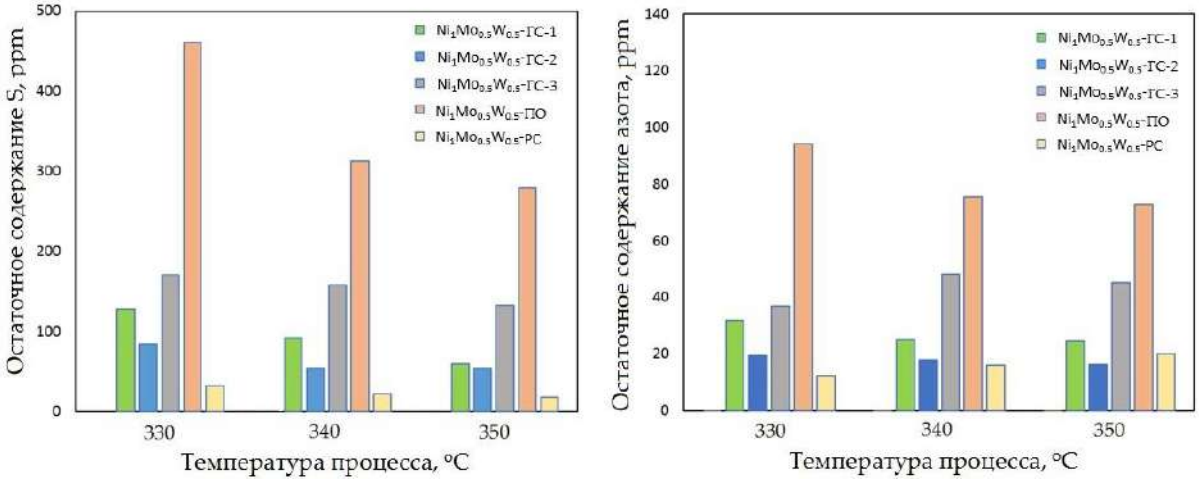


Рис. 2. Остаточное содержание серы и азота в продуктах реакции после тестирования катализаторов

Обнаружено, что наибольшей активностью в реакциях ГДС и ГДА обладает катализатор, приготовленный методом РС. Меньшую активность среди исследуемой серии показал образец $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ПО. Низкая активность катализатора вероятна связана с низким содержанием смешанной сульфидной NiMoW фазы и неравномерным распределением активных металлов в катализаторах, что было обнаружено по результатам РФЭС (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты РФЭС для сульфидных катализаторов $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ГС-170 и $Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-РС

Катализатор	Mo^{4+}, %	Mo^{5+}, %	NiMoWS, %	Ni^{2+}, %	NiS, %	Mo/S	Ni/S	W/Mo
$Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-ГС-170	91.4	8.6	47.9	23.5	28.6	0.24	0.28	2.34
$Ni_1Mo_{0.5}W_{0.5}$-РС	88.8	11.2	19.0	25.1	55.9	0.52	0.18	0.61

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10144, https://rscf.ru/project/22-73-10144/».

Литература

1. F.L. Plantenga, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2003, **145**, 407–410.

2. H. Yu, J. Zhang, J. Nan, S. Geng, Y. Zhang, *Adv. Mater. Res.* 2013, **634–638**, 604–607.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ ИЗ ПРОПАНА НА Mg-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н.

ИХН СО РАН, 634055, пр-т Академический, 4, г. Томск, Россия

Одной из важнейших задач нефте- и газоперерабатывающей промышленности является создание эффективных способов переработки природных углеводородных газов в низшие олефины C_2–C_4. Эти мономеры являются ключевым сырьём для нефтехимических процессов, в частности в производстве полимерных материалов, а также различных высоковостребованных продуктов: полиэтилена, полипропилена, сополимеров этилена с бутенами, метилтретбутилового эфира, акрилонитрила, акриловой и метакриловой кислот, в процессах алкилирования для получения высокооктанового компонента бензина и др. Для дегидрирования нормальных парафиновых углеводородов применяются катализаторы различной природы и химического состава. Эффективными катализаторами данного процесса являются цеолитные системы, применение которых приводит к повышенному образованию легких олефинов, благодаря их структуре, кислотным свойствам и высокой термической стабильности. Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств и каталитической активности Mg-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

Для проведения исследований гидротермальным синтезом из щелочных алюмокремнегелей в лабораторных условиях синтезированы цеолиты структурного типа ZSM-5, ZSM-8 и ZSM-11 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3, равным 100. На основе этих цеолитов методом пропитки раствором азотнокислого магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) приготовлены Mg-содержащие системы. Концентрацию магния (в пересчете на оксид металла) в цеолите структурного типа ZSM-5 варьировали от 4,0 до 8,0 % мас. Концентрация магния в цеолитах ZSM-8 и ZSM-11 составляла по 4,0 % мас.

Процесс превращения пропана в олефины изучали на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 500-650 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500 $ч^{-1}$. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

На рис. 1 приведены данные по влиянию содержания оксида магния в цеолите ZSM-5 на степень превращения пропана, выход и селективность образования олефиновых углеводородов. Немодифицированный цеолит проявляет низкую активность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды – их выход при 650 °С составляет всего 12,8 % при конверсии пропана 95 %. Основными жидкими продуктами являются ароматические углеводороды, селективность образования которых достигает 34,9 %. Введение в цеолит 4,0 % MgO приводит к заметному повышению его активности в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Выход олефинов на нем составляет 26,1 %, что более, чем в два раза больше по сравнению с немодифицированным образцом. При увеличении содержания магния в цеолите до 6,0 % наблюдается снижение общей активности катализатора и практически полное прекращение образования ароматических углеводородов. Дальнейшее повышение концентрации магния в цеолите не приводит к существенному изменению его каталитических свойств в изучаемом процессе. Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что оптимальная концентрация оксида магния в цеолите составляет 4,0 % мас.

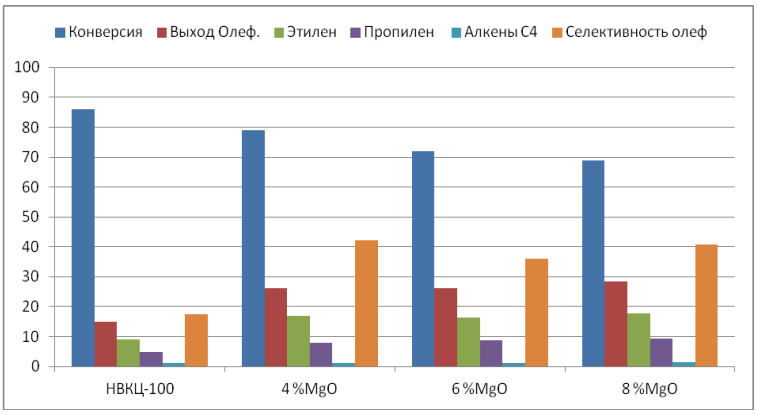


Рис. 1. Влияние содержания оксида магния в цеолите на степень превращения пропана, выход и селективность образования олефиновых углеводородов (T = 650 °C).

Изучение структурных особенностей различных типов цеолитов и установление их влияния на каталитические свойства получаемых модифицированных форм представляет большой научный интерес и имеет важное практическое значение, т.к. размеры и конфигурация каналов в цеолитном каркасе имеют большое значение для диффузионных процессов. В связи с этим были рассмотрены цеолиты типа ZSM-5, ZSM-8 и ZSM-11, существенно отличающиеся по своим структурным характеристикам. При формировании кристаллической решетки цеолита типа ZSM-5 образуется система пересекающихся под прямыми углами каналов, имеющих в сечении форму 10-членных колец. Система пор включает эллиптические прямые с размером 0,54 × 0,58 нм и синусоидальные каналы размером 0,51 × 0,55 нм. Цеолит ZSM-8 имеет ромбическую кристаллическую решетку и обладает двумерной системой каналов со средним диаметром около 0,5 нм. Цеолит ZSM-11 обладает тетрагональной кристаллической решеткой и характеризуется двумерной пористой структурой, которая включает прямые пересекающиеся перпендикулярно каналы с размером 0,51 × 0,55 нм, образованные 10-членными кольцами [1].

Наиболее высокой дегидрирующей активностью обладает модифицированный магнием цеолит структурного типа ZSM-11. Селективность образования олефиновых углеводородов на нем при 650 °C достигает 42,1 % при конверсии пропана 65 %. Mg-содержащий цеолит структурного типа ZSM-8 уступает по дегидрирующей активности образцу, приготовленному на основе цеолита структурного типа ZSM-11, но превосходит его по общей каталитической активности. Модифицированный цеолит структурного типа ZSM-5 уступает по дегидрирующей способности обоим образцам. Так, на Mg-содержащем цеолите структурного типа ZSM-5 селективность образования олефиновых углеводородов составляет 32,9 % при конверсии пропана 79 %.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать заключение, что модифицирование цеолита магнием приводит к увеличению селективности катализатора в отношении образования низших олефиновых углеводородов в процессе превращения пропана.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. C. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, D.H. Olson, *Elsiver* 2007, 398.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРОКСИДНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ И ДЕАЗОТИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА И АНИОНА

Горбунов В.С.

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3, г. Москва, Россия

Для удаления серо- и азотсодержащих соединений из нефтепродуктов, кроме гидроочистки, могут применяться окислительные методы. Катализаторами этих процессов являются сильные минеральные кислоты и/или производные переходных металлов, например, гетерополикислоты. Интересны гетерогенные системы, в которых на поверхность носителя – адсобента, нанесен слой экстрагента - ионной жидкости, которая содержит каталитически активные центры. Применение таких систем позволяет повысить эффективность окислительных процессов [1, 2]. Каталитические свойства таких систем зависят от природы кислотных центров и металланиона.

Для детального изучения влияния указанных факторов на окислительный процесс в работе получена серия катализаторов с имидазольными катионами разного состава, в том числе, с 4-(3'- этилимидазолий)-бутансульфонатом, и анионами серной и фофоромолибденовой кислоты (ФМК). Для определения роли содержания переходного металла на каталитические свойства образцов количество гетерополикислоты на поверхности варьировали от 2 до 9 масс.% по Мо. Состав и структуру поверхности катализаторов анализировали с помощью адсорбционных методов, ХМС, ИК-спектроскопии, СЭМ, РФЭС. В качестве субстратов использовали тиофен, метилфенилсульфид, дибензотиофен и пиридин, окислителя – H_2O_2.

Методом ИК адсорбированного пиридина показано, что выбор катиона и аниона влияет на концентрацию кислотных центров разной природы: наибольшая концентрация бренстедовских центров наблюдается у катализатора с с 4-(3'- этилимидазолий)-бутансульфонатом и промежуточным содержанием ФМК, а концентрация льюисовских центров коррелирует с содержанием гетерополикислоты. Соотношение концентраций двух типов кислотных центров на разных образцах свидетельствует о стабилизации гетерополианионов при повышении соотношения Im:ФМК, что коррелирует с данными ХМС. Сравнительный анализ каталитических свойств полученных композиций показал, что два фактора – бренстедовская кислотность и содержание ФМК – по-разному проявляются при окислении субстратов. Так, в случае серосодержащих производных, в особенности тиофена и дибензотиофена, наибольшей активностью обладает катализатор с промежуточным содержанием ФМК и наибольшей кислотностью. В случае пиридина наиболее активен катализатор с высокой концентрацией гетерополикислоты. При сравнении катализаторов с ФМК и серной кислотой, содержащих эквимольное количество активной фазы, установлено, что, несмотря на большую концентрацию бренстедовских центров, катализатор без гетерополикислоты менее активен во всех тестовых реакциях. Таким образом, сочетание двух типов активных центров обеспечивает высокую активность синтезированных образцов в окислительной десульфуризации и деазотировании.

Литература

1. A.A. Bryzhin, M.G. Gantman, A.K. Buryak, I.G. Tarkhanova, *App. Cat. B* 2019, **257**, 117938.
2. В.С. Горбунов, А.А. Брыжин, А.Г. Попов., И.Г. Тарханова, *Нефтехимия* 2021, **61-6**, 858.

СМЕШАННЫЙ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЙ-ТЕЛЛУР-НИОБИЕВЫЙ ОКСИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР С МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ПРАЗЕОДИМА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

Горбунова А.С., Соболев В.И.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

Наиболее крупнотоннажным продуктом нефтехимической промышленности и основой сырьевой базы современной нефтехимии является этилен. Больший объем этилена идет на производство полиэтилена, окиси этилена и винилхлорида, однако производства меньших объемов также важны – это получение винилацетата, стирола, уксусной кислоты, этилбензола, этиленгликоля и др..

В настоящее время, основным способом получения этилена является пиролиз углеводородного сырья и продолжается работа по увеличению его энергетической эффективности и снижению коксообразования. Однако, для данного процесса нерентабельно малотоннажное производство. С этой точки зрения в качестве альтернативы получения этилена предлагается процесс окислительного дегидрирования этана.

Можно выделить следующие основные классы соединений, разрабатываемых в качестве катализаторов реакции окислительного дегидрирования этана: (1) оксиды, галогениды и оксогалогениды невосстанавливающихся элементов; (2) индивидуальные, бинарные и многокомпонентные оксиды переходных 3d и 4d восстанавливающихся элементов; (3) композиции на основе гетерополисоединений; (4) композиции на основе цеолитов; (5) нанесенные благородные металлы. На данный момент самым перспективным катализатором является представитель (2) класса – система на основе смешанных оксидов MoVTeNb [1]. Высокая активность и селективность связывается с особой структурой катализатора, сформированной орторомбической фазой M1 и псевдогексагональной фазой M2.

Несмотря на уникальные каталитические свойства уже полученных MoVTeNbOx катализаторов продолжаются исследования, связанные с подбором модифицирующих добавок, способных увеличить селективность катализатора по этилену при высоких конверсиях этана в процессе окислительного дегидрирования [2].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавки празеодима на структуру и каталитические свойства MoVTeNbPrOx в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен.

Катализаторы расчетного катионного состава $Mo_1V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12}Pr_{0-0.018}$ получали как в [3] смешением водных растворов исходных соединений с последующим удалением растворителя и ступенчатой термообработкой. В качестве исходных соединений использовали парамолибдат аммония, метаванадат аммония, теллуровую кислоту, нитрат празеодима и оксалат ниобия ($C_2O_4^{2-}$: Nb = 3 : 1).

Удельную поверхность полученных катализаторов оценивали методом низкотемпературной сорбции азота, химический состав определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии и фазовый состав методом рентгеноструктурного анализа. Каталитические свойства образцов исследовали в проточной установке с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Опыты проводили в трубчатом реакторе при атмосферном давлении в неподвижном слое катализатора (фракция 0,25–1,0 мм). Исходная реакционная смесь имела состав $C_2H_6 : O_2 : N_2$ = 10 : 10 : 80 (в об. %), температура в интервале 400-450 °C.

Удельная поверхность исследуемых образцов составляет 4-6 $м^2/г$. Рентгенофазовый анализ показал присутствие фаз M1 и M2, при увеличении содержания модифицирующей добавки уменьшается количество фазы M1 (от 92 до 85 %) и увеличивается содержание фазы M2.

Показано, что введение добавки Pr в систему MoVTeNbOx в количестве 0,005 Pr/Mo оказывает положительное влияние на селективность при высоких конверсиях и увеличивает выход продукта (рис. 1).

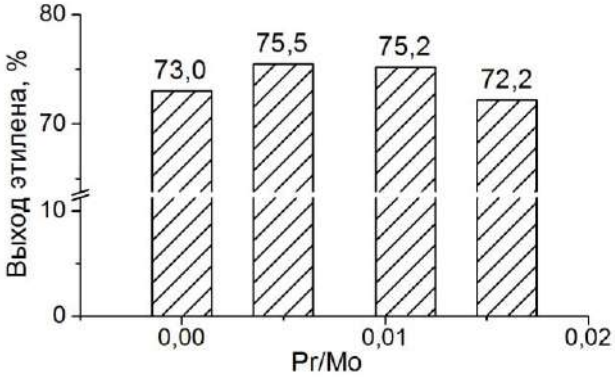


Рис. 1. Зависимость выхода этилена от содержания празеодима в катализаторе

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21- 121011390008-4).

Литература

1. X. Zhu, Q. Imtiaz, F. Donat, C. R. Muller, F. Li, *Energy & Environmental Science* 2020, **13(3)**, 772.
2. E. V. Lazareva, V. M. Bondareva, D. A. Svintsitskiy, A. V. Ishchenko, A. S. Marchuk, E. P., Kovalev, T. Y Kardash, *Catalysis Today* 2021, **361**, 50.
3. E. V. Ishchenko, T. V.Andrushkevich, G. Y. Popova, Y. A.Chesalov, L. M. Plyasova, A. V. Ishchenko, L. S. Dovlitova, *Catalysis in Industry* 2010, **2(4)**, 291.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ CeO_2 НА АКТИВНОСТЬ Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНА

Городнова А.В., Каплин И.Ю., Голубина Е.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, 1, стр.3, г. Москва, Россия

Каталитическое дегидрирование пропана – перспективный метод синтеза пропилена, который является важным сырьем для полимерной промышленности, и возможный путь получения водорода – экологически безопасного энергоносителя. Широко используемые сегодня промышленные катализаторы содержат Pt или CrO_x, нанесенные на Al_2O_3. Системы на основе платины дорогие и недолговечные, а высокое содержание хрома в системах может представлять угрозу для здоровья человека из-за наличия токсичных соединений Cr^{+6}. Перспективными катализаторами в процессе дегидрирования пропана (ДГП) являются структурно-модифицированные системы на основе ZrO_2 и SiO_2, содержащие небольшие количества CrO_x в качестве активного компонента [1]. Из-за легкости протекания окислительно-восстановительных реакций на поверхности CeO_2, можно предположить, что в его присутствии можно значительно улучшить стабильность катализаторов ДГП [2].

В настоящей работе исследованы каталитические свойства в ДГП смешанных оксидных систем ZrO_2-SiO_2 (ZrSi), Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2 (yCrZrSi, где y – массовое содержание хрома), CeO_2-ZrO_2-SiO_2 (CeZrSi_x, где x – соотношение (Ce+Zr) и кремния) и CeO_2-Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2 (CrCeZrSi_x), полученных с использованием темплата CTAB. В образцах yCrZrSi y = 4, 7 или 9 масс.%, а соотношение активных металлов (Cr+Zr) и кремния составляло 0.8. Номинальное содержание хрома во всех модифицированных диоксидом церия образцах – 9 масс.%. В CeZrSi_x и CrCeZrSi_x значения x = 1, 2 или 4, в то время как соотношение Ce:Zr оставалось постоянным и составляло 1:3. Каталитическую активность образцов исследовали в реакции ДГП на каталитической установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), оснащенной кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора (100 мг) при температурах 500–600 ºС. Состав реакционной смеси: 40 об.% C_3H_8, 60 об.% N_2, скорость потока – 30 мл/мин. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии (Кристалл-5000.2, Хроматэк, Россия), применяли колонку HP-PLOT “Al_2O_3”-S (Agilent, США).

В процессе ДГП при всех исследованных температурах образец 9CrZrSi с наибольшим содержанием хрома проявил лучшие каталитические свойства. В связи с этим синтез модифицированных CeO_2 систем был проведен с расчетным содержанием Cr, соответствовавшим его содержанию в наиболее активном образце (9 масс.%).

На ТПВ профилях систем CeZrSi наблюдается пик при 500–650 ºС связанный с восстановлением CeO2. Добавление Cr приводит к смещению данного сигнала в область более низких температур (480 ºС), что свидетельствует о сильном взаимодействии диоксида церия с оксидами хрома.

Модифицирование системы CrZrSi диоксидом церия приводит к уменьшению удельной площади поверхности примерно вдвое с сохранением мезопористой структуры образцов. Согласно данным РФА, церий-содержащие системы имеют более высокую степень кристалличности, по сравнению с yCrZrSi, на дифрактограммах отчетливо видны рефлексы CeO_2. При этом хром-содержащие образцы более аморфны, чем CeZrSi_x (Рис. 1, а).

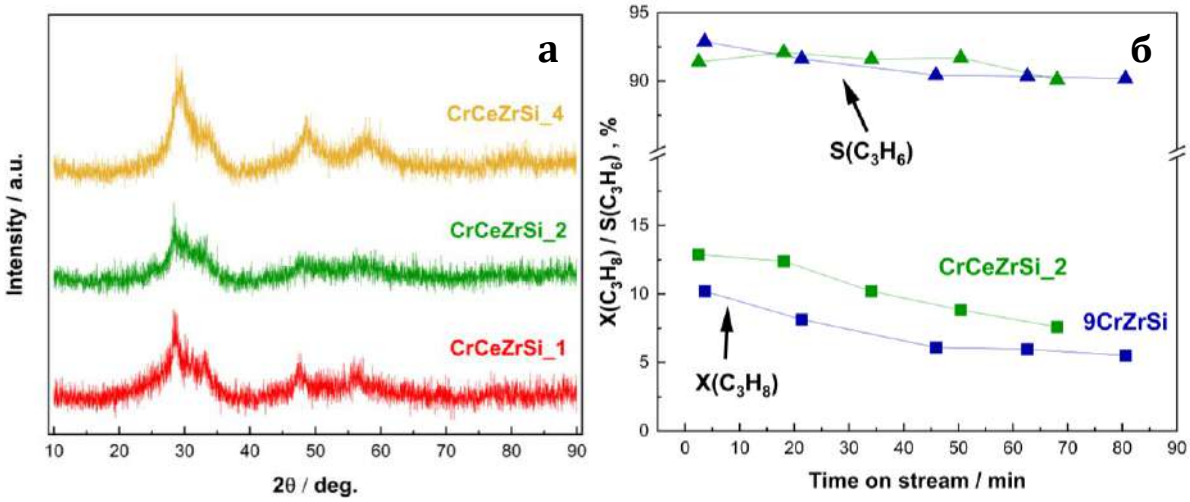


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CrCeZrSi_x (а);
Сравнение каталитических свойств наиболее активных немодифицированных (yCrZrSi)
и модифицированных церием систем (CrCeZrSi_x) при 550°C (б).

В ходе каталитических испытаний было выявлено промотирующее действие CeO_2: активность образцов CeZrSi_x выше, чем активность ZrSi, и при 600°C достигала 3%. Активность хром-содержащих образцов CrCeZrSi_x оказалась выше для всех исследованных соотношений (Ce+Zr):Si. Селективность по пропилену во всех системах практически не менялась при переходе от 500 ºC к 550 ºC, достигая наибольшего значения для системы с соотношением (Ce+Zr):Si = 4:1, и резко снижалась при 600 ºC. В рассматриваемом температурном интервале наибольшая конверсия пропана достигалась в присутствии CrCeZrSi_2. При 550 ºC её значение оказалась выше, чем для немодифицированного образца 9CrZrSi, при сравнительно равных величинах селективности по пропилену (Рис. 1, б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-23-00445.

Авторы благодарят Программу развития Московского университета за возможность использования отдельного научно-технического оборудования.

Литература

1. E.V. Golubina, I.Yu. Kaplin, A.V. Gorodnova, E. S. Lokteva, O.Ya. Isaikina, K.I. Maslakov, *Molecules* 2022, **27**, 6095.
2. T.T. Miki, M. Ogawa, N. Haneda, A. Kakuta, S. Ueno, S. Tateishi, M. Matsuura, *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 6464.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА С БИПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Золотухина А.И., Мамонтов Г.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

Потребность в олефиновых углеводородах стремительно увеличивается в связи с растущими объёмами производства полимерных материалов и химических соединений, получаемых из олефинов. Основными способами производства непредельных углеводородов являются термический и каталитический крекинг тяжёлых углеводородов, а также дегидрирование соответствующих парафинов. Процессы каталитического дегидрирования углеводородов занимают одно из приоритетных мест в нефтехимической промышленности России и мира. Это объясняется тем, что при прямом дегидрировании углеводородов C_3-C_5 в соответствующие олефины получают с высокой селективностью непосредственно продукт высокой чистоты, который сразу может использоваться как мономер для производства полимеров и синтетических каучуков: пропилен, бутадиен, изобутилен, изопрен, стирол и др. [1].

В российской нефтехимической промышленности для дегидрирования в основном используют микросферические алюмохромовые катализаторы кипящего слоя [2]. Процесс дегидрирования парафиновых углеводородов со стационарным слоем катализатора (процессы «Catofin» и «Catadiene») в России практически не реализуется из-за отсутствия российских катализаторов стационарного слоя.

Катализаторы стационарного слоя должны обладать высокой активностью и селективность, быть устойчивым к каталитическим ядам, выдерживать кратковременные перегревы, иметь высокую стабильность, в том числе сохранение высокой каталитической активности и прочности гранул в течение длительного времени эксплуатации (более 1 года) [3].

Особое внимание уделяется пористой структуре, поскольку она определяет каталитические свойства гранул катализатора. Для таких высокотемпературных процессов как дегидрирование, протекающих с увеличением количества молей вещества и ограниченных термодинамическим равновесием, пористая структура существенно влияет на показатели процесса, так как определяет массоперенос внутри гранулы катализатора. Создание носителей и катализаторов с бипористой структурой, является решением для таких процессов как дегидрирование парафиновых углеводородов.

Наиболее распространёнными и приемлемыми для промышленной реализации синтеза алюмохромовых катализаторов является метод пропитки, основанный на получении гранулированного алюмооксидного носителя с последующим нанесением на его поверхность хрома и модификаторов из водного раствора, содержащего предшественники активного компонента и модификаторов [4].

Альтернативой может быть одностадийный метод мокрого смешения, основанный на получении катализаторов из предшественников носителя, предшественников активного компонента и модификаторов, с последующей экструзией и термической обработкой (схема на рисунке 1), что позволяет значительно сократить количество стадий и соответственно, энергетические затраты. Разработка способов управления структурой алюмохромовых катализаторов, в частности создание бипористой структуры пор является важной задачей для создания катализаторов, отвечающих

требованиям, предъявляемым к промышленным катализаторам дегидрирования в стационарном слое.

Таким образом, получена серия хромсодержащих катализаторов методом мокрого смешения. Предшественник оксида алюминия (ТХА ТГА – термохимически активированный тригидроксид алюминия) смешивали с водным раствором, содержащим растворенные предшественники оксида хрома (CrO_3, х.ч.) и модификатора (KNO_3, х.ч.). В качестве порообразователя использовали древесную муку в количестве от 2 до 8 % мас. Далее полученную массу формовали методом экструзии с получением цилиндрических гранул диаметром около 3 мм. Катализатор сушили при температуре 100 °С в течение 4 ч. и прокаливали на воздухе при 750 °С 4 ч.

Рис. 1. Схема одностадийного синтеза катализатора

Показано, что добавка древесной позволяет получить гранулы катализатора с бипористой структурой (показано методом ртутной порометрии), при этом не влияет на фазовый состав и распределение хрома в катализаторе (данные РФА, ТПВ и других методов). Каталитические свойства катализаторов, полученных одностадийным методом мокрого смешения, близки к данным активности алюмохромовых катализаторов, полученных методом пропитки. Одним из ключевых параметров, обеспечивающих высокую активность гранулированного алюмохромового катализатора в процессе дегидрирование, протекающего при температурах 540-610 ºС и осложнённым процессами массопереноса внутри гранул, является именно бипористая структура катализатора. Показано, что предложенный одностадийный способ получения катализатора позволяет получить катализаторов с бипористой структурой и высокой каталитической активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания FSWM-2020-0037.

Литература

1. J. Jesper, B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, M. Bert, Chemical Reviews 2014, **114**, 10613.
2. L. Long, W. Lang, X. Liu, C. Hu, L. Chu, Y. Guo, Chemical Engineering Journal, 2014, **257**, 209.
3. Yu. Tian, P. Bai, S. Liu, X. Liu, Zi. Yan, Fuel Processing Technology 2016, **151**, 31.
4. A.N. Kataev, A.G. Egorov, S.R. Egorova, A.A. Lamberov, Catalysis in Industry 2015, **7**, 221.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ ПРИ СРЕДНЕМ ДАВЛЕНИИ НА МОНО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е.

ЮРГПУ(НПИ), 346428, ул. Просвещения, 132, г. Новочеркасск, Ростовская обл., Россия

Непредельные углеводороды C_5-C_{20} являются ценным химическим сырьем для получения широкого спектра ценных продуктов (высших спиртов, поверхностно-активных веществ, поли-альфа-олефиновых масел и др.). Объемы потребляемой продукции, полученной на основе производных олефинов ежегодно возрастают [1]. Растущие потребности человечества способствовали развитию концепции выявления «углеродного следа» во всех производственных процессах, что снова заставило академические и промышленные предприятия обратить внимание на технологии переработки углеродсодержащих материалов, центральной частью которых является синтез Фишера-Тропша. Практический интерес к синтезу Фишера-Тропша для производства α-олефинов также обусловлен возможностью синтеза α-олефинов с нечетным числом атомов углерода, которые сложно получить традиционными методами. Как отмечено авторами [2], других прямых путей получения олефинов при трансформации синтез-газа не существует. Рассматривая комплекс ключевых вопросов, связанных с технологией синтеза олефинов, авторы указывают на перспективность одностадийного процесса (ФТО-процесс) при использовании гибридных вариантов синтеза, например, с послойной загрузкой катализаторов, и гибридных катализаторов.

Ранее нами разработаны катализатор $Co\text{-}Al_2O_3/SiO_2$ для селективного синтеза высокомолекулярных продуктов (парафина и церезина) по методу Фишера-Тропша из синтез-газа [3], технология приготовления которого отработана в промышленных условиях [4], и полифункциональный катализатор $Co\text{-}Al_2O_3/SiO_2/ZSM\text{-}5/Al_2O_3$ однореакторного синтеза жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша [5]. Таким образом, цель работы – исследование процесса селективного получения олефинов при среднем давлении на монофункциональном $Co\text{-}Al_2O_3/SiO_2$ (образец 1) и полифункциональном $Co\text{-}Al_2O_3/SiO_2/ZSM\text{-}5/Al_2O_3$ (образец 2) катализаторах.

Каталитические испытания проводили проточно-циркуляционным методом со стационарным слоем катализатора (10 см^3, размер гранул 1-2 мм) в трубчатом реакторе при температуре (t) 225-250 °С, давлении 2,0 МПа, объемной скорости газа 1000 ч$^{-1}$, соотношении H_2/CO = 1,85, кратности циркуляции 8 в непрерывном режиме в течение 50-60 ч, используя методы газо-адсорбционной хроматографии и капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии для анализа исходного газа и продуктов синтеза.

Результаты сравнительных испытаний катализатора при разных технологических режимах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели процесса в синтезе углеводородов C_{5+}

Образец	t,°C	Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность по C_{5+}, кг/(м$^3_{кат}$·ч)
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	
1	225	75,1	12,9	8,3	78,0	0,8	135,2
2	250	76,5	15,6	5,7	77,4	1,3	134,3

Для интенсификации процесса получения углеводородов C_{5+} на образце 2 исследования были проведены при несколько большей температуры, так как

содержание активного металла в ~3 раза меньше в сравнении с образцом 1. Стоит отметить, что при добавлении цеолита ZSM-5 незначительно возрастает степень превращения CO, что вероятно обусловлено увеличением скорости диффузии синтез-газа внутри гранулы катализатора в присутствии цеолита, которая замедляется при накоплении высокомолекулярных продуктов в процессе синтеза Фишера-Тропша.

Конденсированные продукты синтеза, полученные на 1-ом образце, в основном, представлены парафинами нормального строения, присутствуют изо-парафины, олефины и оксигенаты. В составе продуктов, образовавшихся на 2-ом образце, преимущественно превалируют ненасыщенные углеводороды разветвлённого строения и н-парафины. Установлено (рис. 1), что применение цеолита ZSM-5 в качестве компонента полифункционального катализатора способствует увеличению содержания олефинов в конденсированных продуктах C_{5+} с 17,1 масс. % до 69,3 масс. % и, как следствие, производительности по олефинам от 23,1 кг/($м^3_{кат}$·ч) до 93,1 кг/($м^3_{кат}$·ч). При этом в продуктах синтеза, полученных на обоих образцах катализаторов зафиксированы олефины с числом атомов в молекуле до C_{18}.

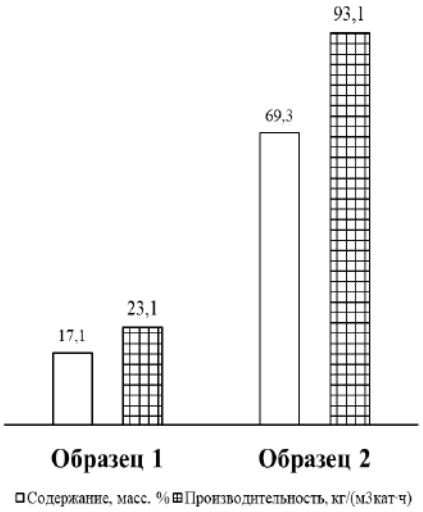


Рис. 1. *Зависимость содержания и производительности по олефинам в зависимости от типа катализатора*

По-видимому, наблюдаемый рост селективности и производительности процесса по олефинам обусловлен уменьшением соотношения H_2/CO на входе в реактор после смешения свежего и циркулирующего газов, а также вкладом протекающих на кислотных центрах цеолита ZSM-5 реакций углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00466.

Литература

1. F. S. Golub, V. A.Bolotov, V. N. Parmon, *Catalysis in Industry* 2021, **13(2)**, 168.
2. A. K. Dalai, B. H. Davis, *Applied Catalysis A: General* 2008, **348(1)**, 1.
3. A. P. Savost'yanov, R. E. Yakovenko, S. I. Sulima, V. G. Bakun, G. B. Narochnyi, V. M. Chernyshev, S. A. Mitchenko, *Catalysis Today* 2017, **279**, 107.
4. Г. Б. Нарочный, Р. Е. Яковенко, А. П. Савостьянов, В. Г. Бакун, *Катализ в промышленности* 2016, **1**, 37.
5. R. E. Yakovenko, A. P. Savost'yanov, G. B. Narochniy, V. N. Soromotin, I. N. Zubkov, O. P. Papeta, R. D. Svetogorov, S. A. Mitchenko, *Catalysis Science & Technology* 2020, **10(22)**, 7613.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CrOx-ZrSiOy В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНА

Каплин И.Ю., Городнова А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, ул. Ленинские горы, 1 стр.3, г. Москва, Россия

Сегодня многие научные институты и отдельные исследовательские группы ведут работы по разработке методов эффективного и экологически безопасного превращения углеводородного сырья в полезные химические продукты. Перспективным процессом в этой области является каталитическое неокислительное дегидрирование пропана (ДГП) с целью получения пропилена, который служит важным сырьем для полимерной промышленности. В одной из широко применяемых технологий в качестве катализатора ДГП используют системы с высоким содержанием хрома (до 20 масс.%). Однако из-за высокой токсичности шестивалентных соединений хрома стоит задача уменьшения содержания этого металла в катализаторах без существенной потери активности. Возможной альтернативой могут быть структурно-модифицированные системы на основе ZrO_2 и SiO_2, содержащие небольшие количества CrO_x в качестве активного компонента [1]. Оксид кремния в их составе играет роль текстурного стабилизатора, а диоксид циркония обеспечивает дополнительные Zr-ненасыщенные центры, проявляющие собственную каталитическую активность. Важным шагом для направленной оптимизации свойств катализаторов является варьирование способа введения хрома в оксидные системы.

В рамках настоящей работе были приготовлены несколько серий катализаторов. Первую серию образцов CrZrSi синтезировали одностадийным методом «one-pot» с одновременным осаждением всех компонентов. Для этой цели гомогенную смесь $ZrO(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$ и темплата CTAB (бромид цетилтриметиламмония) смешивали с раствором тетраэтоксисилана (TEOS) в 25% водном TMAOH (гидроксид тетраметиламмония). Полученную суспензию тщательно перемешивали и затем очень медленно выпаривали растворитель. Образовавшийся серо-зеленый осадок прокаливали на воздухе при 600ºC в течение 5 ч. Двойной оксид ZrSi (ZrO2-SiO2), использованный далее для пропитки солью хрома, готовили по этой же методике. Вторую серию образцов CrZrSi_imp готовили методом пропитки ранее синтезированного носителя ZrSiOx. Содержание в образцах составляло 4, 7 и 9 масс.% в расчете на Cr_2O_3. После выпаривания растворителя и сушки, образцы прокаливали на воздухе при 600ºC в течение 5 ч. Каталитические эксперименты в реакции ДГП проводили на установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), оснащенной кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора (100 мг) при температурах 500–600ºC. Состав реакционной смеси: 40 об.% C_3H_8, 60 об.% N_2, скорость потока составляла 30 мл/мин. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии (Кристалл-5000.2, Хроматэк, Россия), используя колонку HP-PLOT “Al2O3”-S (Agilent, США).

Установлено, что величина удельной площади поверхности всех систем лежит в интервале от 200–500 $м^2/г$. Для образцов, приготовленных методом «one-pot», количество Cr практически не сказывается на величинах S_{BET} и диаметра пор. Нанесение оксида хрома методом пропитки приводит к значительному снижению S_{BET} и, по-видимому, за счет блокировки устьев пор носителя; причем, чем выше содержание металла, тем ниже S_{BET}. По данным СЭМ-ЭДА для серии образцов CrZrSi доля хрома на поверхности возрастает примерно в два раза при увеличении номинального содержания Cr_2O_3 от 4 до 7 масс.%. Для CrZrSi-imp, напротив, доля

Cr_2O_3 закономерно растет с повышением содержания металла в образце. Различия серий CrZrSi и CrZrSi_imp проявились также в степени однородности распределения Cr по поверхности: для образцов, приготовленных методом «one-pot», участков повышенной концентрации металла не обнаружено, а при нанесении хрома методом пропитки привело к неравномерному его распределению. Согласно данным КР-спектроскопии в образце 4CrZrSi весь хром присутствует в виде Cr^{6+}, но в образце 9CrZrSi он в основном находится в составе Cr_2O_3. Такие системы характеризуются сильным взаимодействием оксидов кремния и хрома, на что указывает высокая интенсивность линии колебаний Si–O–Cr (700 $см^{-1}$). При введении Cr методом пропитки разницы в состоянии металла в зависимости от содержания не наблюдается. Интенсивные пики поглощения водорода на ТПВ профилях образцов имеют похожу форму и относятся к восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+}. В профиле 9CrZrSi максимум восстановления смещен в сторону более низких температур по сравнению с образцами с меньшим содержанием Cr. Для серии катализаторов, приготовленных методом пропитки, температуры максимумов пиков совпадают, что свидетельствует об одинаковой природе поверхности.

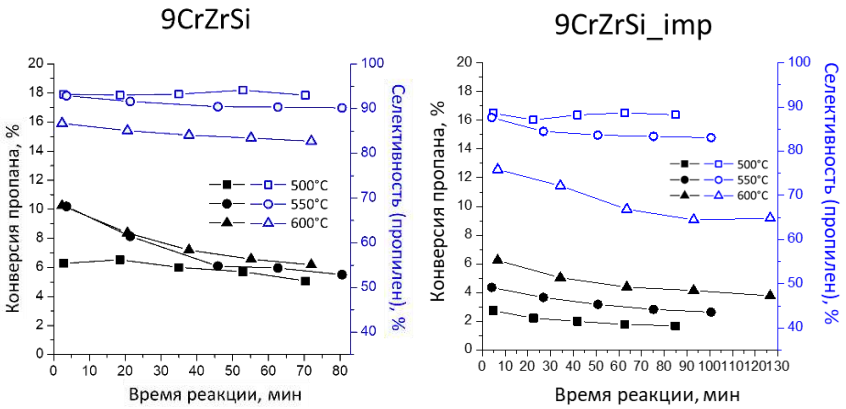


Рис. 1. Результаты каталитических испытаний образцов 9CrZrSi и 9CrZrSi_imp в ДГП

Для систем 9CrZrSi и 9CrZrSi_imp результаты каталитических испытаний представлены на рис. 1. Видно, что в целом селективность образования пропилена выше в присутствии образцов, полученных совместным осаждением тройных систем. В случае образцов CrZrSi конверсия пропана повышается с увеличением содержания хрома, тогда как для серии CrZrSi_imp величина конверсии практически не зависит от содержания хрома. Полученный результат указывает на важность состояния хрома на поверхности для повышения эффективности катализатора.

В докладе планируется также отразить результаты регенерационной обработки катализаторов после длительных каталитических испытаний (200 мин).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00445 и при поддержке Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. E.V. Golubina, I.Yu. Kaplin, A.V. Gorodnova, E. S. Lokteva, O.Ya. Isaikina, K.I. Maslakov, *Molecules* 2022, **27**, 6095.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ФОСФОРОМ И ЦИНКОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ковеза В.А., Юртаева А.С., Потапенко О.В., Лавренов А.В

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Цеолитсодержащие катализаторы активно используются в нефтехимической промышленности для получения широкого набора химических продуктов. Большой набор доступных цеолитов и различные возможности для их модификации позволяют подобрать структуру активного центра и его окружение для получения целевых продуктов из различного сырья [1]. Использование «молекул-платформ» в качестве углеродного сырья, содержащих один-два атома углерода, позволяет получать широкий набор необходимых целевых продуктов путем использования различных последовательностей их превращения [2].

Для получения ароматических углеводородов и олефинов из этанола нашли применение модифицированные Ga, Zn, P катализаторы на основе цеолита ZSM-5 с соотношением Si/Al_2 не более 80 [3]. Модификации Ga и Zn способствуют увеличению скорости реакции дегидрирования, тем самым увеличивая выход ароматических углеводородов [4]. Модификация фосфором снижает силу кислотных центров и замедляет последующие превращения олефинов, тем самым повышая конечный их выход [5].

Целью данной работы является получение ароматических углеводородов и легких олефинов из этанола на цеолитсодержащих катализаторах в зависимости от используемого модификатора и условий проведения процесса с последующим соотнесением экспериментально полученных результатов с теоретическими расчётами.

В данной работе проведено сравнительное изучение катализаторов на основе цеолита ZSM-5 модифицированных P и Zn. Испытания катализаторов проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора при температуре от 200 до 500 $^{\circ}$C и давлении близком к атмосферному.

Во всех случаях наблюдали полную степень превращения этанола. Основным фактором, влияющим на селективность и распределение получаемых продуктов, является температура.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890075-1).

Литература

1. Li J., Corma A., Yu J. *Chemical Society Reviews* 2015, **44**, 7112-7127.
2. Restrepo-Flórez J. M., Maravelias C. T. *Energy & Environmental Science* 2021, **14**, 493-506.
3. Eagan, N. M., Kumbhalkar, M. D., Buchanan, J. S., Dumesic, J. A., Huber, G. W *Nature Reviews Chemistry* 2019, **3**, 223-249.
4. Uslamin, E. A., Saito, H., Kosinov, N., Pidko, E., Sekine, Y., & Hensen, E. J. *Catalysis Science & Technology* 2022, **10**, 2774-2785.
5. Huangfu, J., Mao, D., Zhai, X., & Guo, Q. *Applied Catalysis A: General* 2016, **520**, 99-104.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Ковчунов Д.А., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

В настоящее время значительный рост потребления топлива на основе углеводородов серьёзно сказывается на содержании в атмосфере основных продуктов окисления – угарного (CO) и углекислого (CO_2) газов. Угарный газ является наиболее опасным для живых организмов, поскольку препятствует обогащению крови кислородом, что приводит к удушью [1]. Каталитическое окисление угарного газа до углекислого нашло широкое применение в средствах индивидуальной защиты и автомобилестроении, в связи с чем перспективным направлением является развитие новых функциональных материалов для улавливания и нейтрализации CO.

Высокая стабильность CO_2, являющегося парниковым газом, требует использование катализаторов с основными свойствами, например, содержащие оксиды переходных металлов [2]. Использование оксида церия при решении данной проблемы перспективно в виду высокой кислородной ёмкости, обуславливающей активность в реакциях окисления. Преимуществом La-Ce оксидных систем является увеличение дефектности CeO_2 при сохранении его структуры [3,4]. При этом, оба компонента обладают основными свойствами, что обеспечивает прочную адсорбцию CO_2 [5].

Целью работы являлось выявление взаимосвязи структурных, кислотно-основных и каталитических свойств смешанных оксидов La-Ce, полученных методом соосаждения, в реакциях окисления CO и окислительного дегидрирования этана в присутствии CO_2 в качестве мягкого окислителя.

Методом соосаждения получена серия смешанных оксидов состава $La_xCe_{(1-x)}O_y$ с варьированием мольного содержания компонентов, x є [0,1;0,9]. В качестве исходных веществ использовались нитраты церия (III) и лантана (III), осадителем являлся водный раствор аммиака. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе в течение 1 ч, отфильтровывали, промывали водой, сушили при 100 °C в течение 8 ч, далее прокаливали при 500 °C в течение 4 ч. Полученные образцы исследованы методами ТПВ-H_2, низкотемпературной сорбции N_2, РФА, спектроскопии КР, импульсной адсорбции CO_2 и ТПД-CO_2. Изучение каталитических свойств образцов проводили в реакциях окисления CO и окислительного дегидрирования этана в присутствии CO_2.

На рентгенограммах для полученных образцов смешанных оксидов La-Ce (рис. 1а) наблюдаются рефлексы, соответствующие структуре флюорита, характерной для CeO_2. При мольном соотношении La/Ce равном 0,1/0,9 дифракционные пики кубической структуры флюорита незначительно смещаются в сторону меньших значений углов Брегга, что указывает на встраивание ионов La^{3+} в решетку флюорита с образованием твердых растворов $LaCeO_x$, так как ионный радиус La^{3+} (0,106 нм) больше, чем у Ce^{4+} (0,094 нм), и внедрение La^{3+} ведёт к увеличению значения ее параметра [6]. Следует отметить, рентгенограмма образца La_2O_3 содержит рефлексы, характерные для La_2O_3, $La(OH)_3$ и $La(OH)CO_3$.

Для Ce-содержащих оксидных катализаторов важным параметром является кислородная ёмкость, влияющая как на скорость, так и на маршрут реакций окисления. Согласно данным ТПВ-H_2 (рис. 1б), CeO_2 характеризуется двумя пиками поглощения водорода: максимумы при ~420 и 540 °C соответствуют восстановлению поверхностного и приповерхностного кислорода, тогда как пик выше 700 °C обусловлен объёмным

восстановлением фазы CeO_2. Профили смешанных оксидов с мольным содержанием La 0,2-0,7 содержат широкий пик восстановления с несколькими максимумами, что может указывать на увеличение количества доступных форм кислорода.

Согласно результатам каталитического окисления CO, наибольшая активность наблюдалась для катализатора $La_{0,1}Ce_{0,9}O_x$, а начало каталитической реакции протекало уже при температуре 180 ºC.

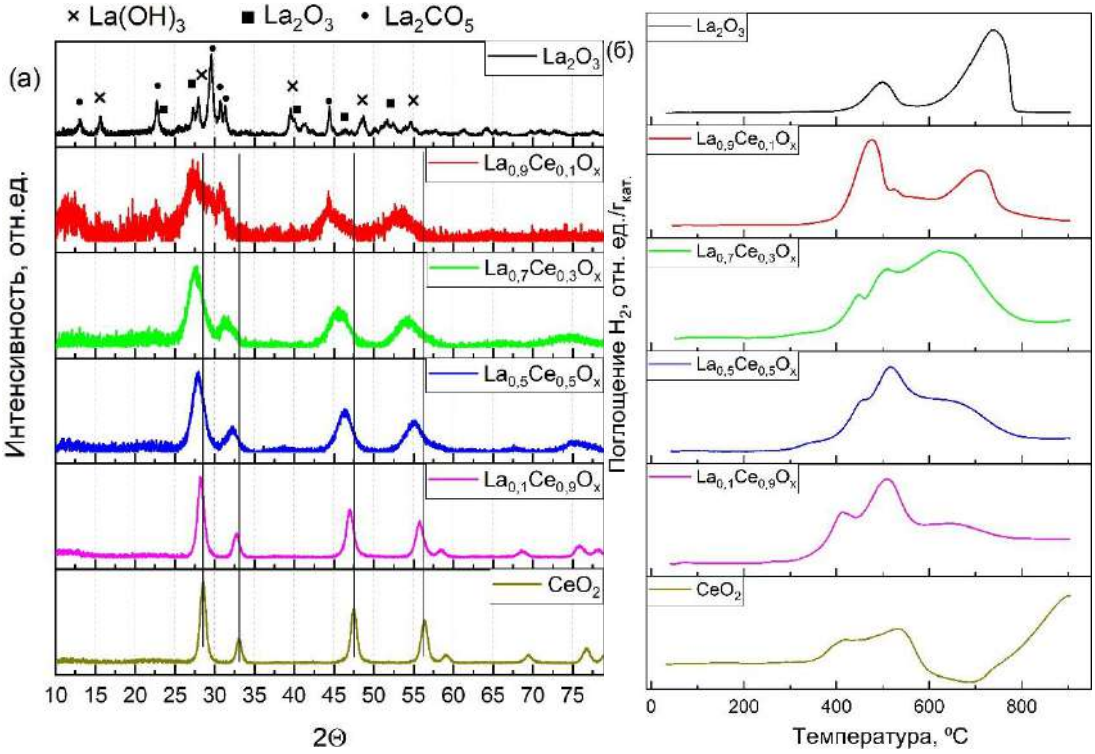


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и профили ТПВ-H_2 (б) катализаторов $La_xCe_{(1-x)}O_y$

Таким образом, благодаря высокой кислородной емкости и основным свойствам, полученные системы проявляют активность, как в реакции окисления CO, так и в реакции окислительного дегидрирования этана в присутствии CO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания НУ FSWM-2020-0037.

Литература

1. A. G. Russell, et al, The National Academies Press 2002, 214 P.
2. D. Mukherjee, S. Park, B. M. Reddy, *J. CO_2 Util*. 2016, **16**, 301.
3. L. Ping, C. Xiaoyin, L. Yongdan, J. W. Schwank, *Catal. Today* 2019, **327**, 90.
4. M. AlKetbi, K. Polychronopoulou, M. Abi Jaoude, M. A. Vasiliades, V. Sebastian, S. Hinder, M. Baker, A. Zedan, A. Efstathiou, *Appl. Surf. Sci.* 2020, **505**, 19.
5. J. T. Grant, J. M. Venegas, W. P. McDermott, I. Hermans, *Chem. Rev*. 2017, **118**, 2769.
6. M. F. Wilkes, P. Hayden, A. K. Bhattacharya, *Appl. Surf. Sci.* 2003, **206**, 12.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЦИТРАЛЯ В ЦЕННЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Корешкова Д.А.[1,2], *Симакова И.Л.*[2]

[1]*НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса 20, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090 пр-т академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, Россия*

Производные циклогексанола, изопулегол и ментол, являются ценными органическими соединениями, относятся к классу вторичных алициклических спиртов. Их активно применяют в медицине, в различных сферах промышленности, таких как фармацевтика, косметическое и пищевое производство. Наиболее перспективным методом получения является каскадное превращение цитраля (рацемической смеси его изомеров) в присутствии бифункциональных катализаторов. В процессе данного синтеза происходит гидрирование цитраля до цитронеллаля, циклизация цитронеллаля до изопулегола и его последующее гидрирование в ментол (Рис. 1). Таким образом, оба продукта могут быть получены в рамках одного синтеза в зависимости от времени и условий синтеза.

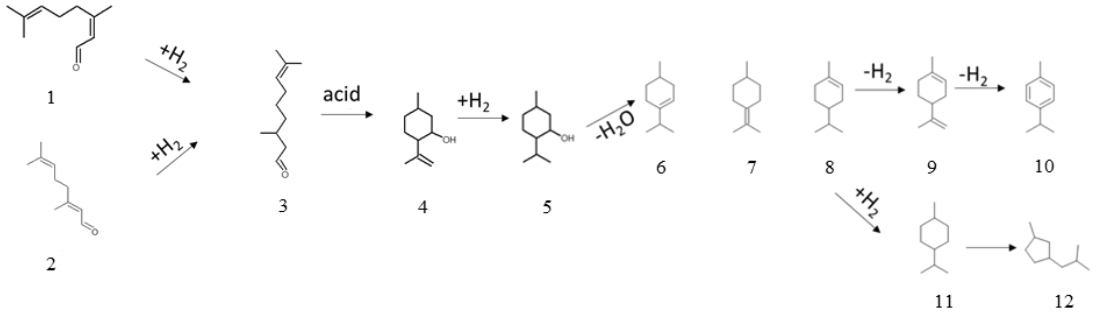


Рис. 1. Схема превращения цитраля в присутствии бифункционального катализатора: 1. *цис*-цитраль, 2. *транс*-цитраль, 3. цитронеллаль, 4. изопулегол, 5. ментол, 6. 3-ментен, 7. *п*-4(8)-ментен, 8. 1-ментен, 9. L-лимонен, 10. *п*-кумол, 11. 1-метил-4,1-метилэтилметан, 12. 1-метил-3-2-метилпропилцикломентан

Согласно литературным данным, никель, нанесенный на цеолит, является наиболее перспективной каталитической системой для «one-pot» синтеза алициклических спиртов из цитраля, обеспечивая высокую селективность образования целевых продуктов (~74%) [1-5].

В данной работе синтез спиртов из цитраля был проведен в присутствии бифункционального 11% Ni катализатора на основе цеолита H-Beta-38, допированного бентонитом. Реакция гидрирования цитраля проводилась в относительно мягких условиях при температуре 70°С и давлении водорода 10 атм. Идентификацию продуктов реакции проводили методом ГХ-МС, количественный анализ - методом ГЖХ. Также наиболее активные катализаторы были изучены методами РФА, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и ИК спектроскопии.

Было исследовано влияние предшественников никеля, в качестве которых были выбраны традиционно применяемые соли никеля: ацетат, нитрат, сульфат и хлорид (Рис. 2, Рис. 3).

Согласно данным ГЖХ анализа основными продуктами гидрирования цитраля являются изомеры изопулегола и ментола. Было выявлено, что катализатор, где в качестве предшественника металла выступал нитрат никеля, проявляет наиболее

высокую начальную скорость превращения исходного сырья в ментол, чем ацетат или хлорид никеля (Рис. 3).

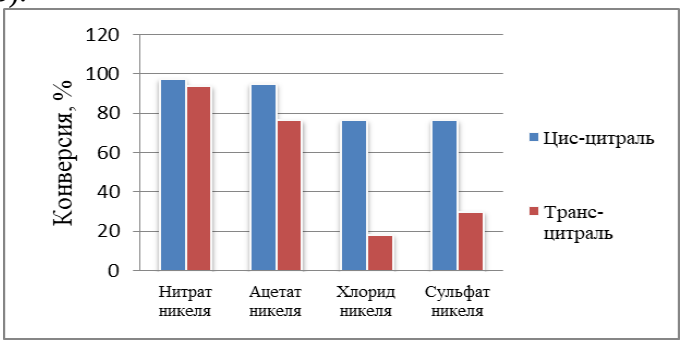


Рис. 2. Конверсия цис-, транс-изомеров цитраля. Условия реакции: 150 мг катализатора, PH_2 = 10 атм, T=70°C, C_0 цитраля = 0,086 М в циклогексане, 15 мл, время 50 мин

Катализатор из сульфата никеля быстро дезактивируется, что связано с образованием серосодержащих соединений, блокирующих активные центры. Низкая активность катализатора на основе хлорида никеля можно объяснить спеканием частиц металла в ходе восстановления при высокой температуре.

Рис. 3. Начальная скорость образования ментола в присутствии различных прекурсоров никеля. Условия реакции: 150 мг катализатора, PH_2 = 10 атм, T=70°C, C_0 цитраля = 0,086 М в циклогексане, 15 мл

В результате проведенного исследования изучены кинетические закономерности превращения изомеров цитраля, а также образования изопулеголов и ментолов в присутствии Ni/Beta-38 на основе различных предшественников никеля. Установлено, что применение нитрата никеля в качестве прекурсора металла для синтеза гетерогенного катализатора Ni/Beta-38 обеспечивает повышение активности и селективности выхода изомеров ментола и изопулегола, что делает его применение в качестве предшественника более перспективным для избирательного и малоотходного синтеза ценных алициклических спиртов.

Литература

1. A. Trasarti, A. Marchi, C. Apesteguía, *Catalysis* 2007, **247**, 155.
2. C. Cortes, V. Galvan, S. Pedro, T. Garcia, *Catalysis Today* 2011, **172**, 21.
3. I. Deliy, I. Danilova, I. Simakova, F. Zaccheria, N. Ravasio, R. Psaro, *Chemicals Industry* 2009, **123**, 87.
4. I. Simakova, P. Mäki-Arvela, M. Martinez-Klimov, J. Muller, Z. Vajglova, M. Peurla, K. Eränen, D. Murzin, *Applied Catalysis A: General* 2022, **636**, 118586.
5. I. Simakova, Z. Vajglová, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, L. Hupa, M. Peurla, E. Mäkilä, J. Wärnå, D. Murzin, *Organic Process Research & Development* 2022, **26**, 387.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кузнецова И.О.[1,2], *Ушаков В.А.*[2], *Яшник С.А.*[2], *Капишников А.В.*[2], *Стонкус О.А.*[2], *Матус Е.В.*[1,2]

[1]*НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*

Никельсодержащие катализаторы являются эффективными каталитическими системами для процессов риформинга углеводородного сырья, однако склонны к дезактивации из-за спекания и зауглероживания активного компонента [1]. Преодолеть вышеуказанные недостатки и достигнуть улучшения показателей процесса возможно путем стабилизации высокодисперсных частиц никеля в матрице носителя [2]. Для этого в качестве предшественников катализаторов могут быть использованы сложные оксиды, активация которых в контролируемых условиях обеспечивает формирование наночастиц активного компонента, развитой межфазной металл-оксидной поверхности, повышение активности, а также снижение скорости образования углеродистых отложений [3,4]. В данной работе исследованы закономерности формирования, физико-химические и функциональные свойства $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ катализаторов (x = 0–0.5) в зависимости от метода их приготовления (метод пропитки по влагоемкости (П), метод сложноэфирных полимерных предшественников (С)).

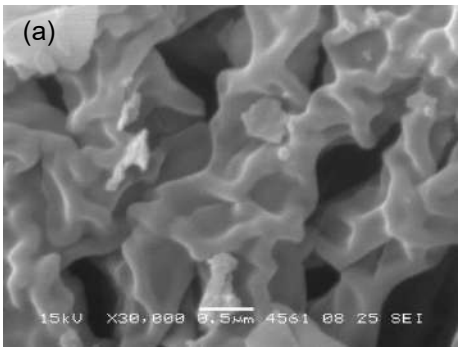
Для приготовления катализаторов серии (П) $Ce_{1-x}Al_xO_y$ носитель пропитывали водным раствором нитрата никеля, затем следовали стадии сушки, прокаливания и восстановления. Для катализаторов серии (С) водный раствор солей металлов (М) смешивали с раствором лимонной кислоты (ЛК) в этиленгликоле (ЭГ). Смесь при постоянном перемешивании выдерживали при 60°С в течение 30 минут, затем по каплям добавляли этилендиамин (ЭД). Мольное соотношение компонентов М:ЛК:ЭГ:ЭД составляло 1:4:12:4. Полученный полимерный гель выдерживали при температуре 90°С до образования смолообразного продукта, затем следовали стадии сушки, прокаливания и восстановления. Содержание никеля в катализаторах составляло ~10 мас. %. Образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов и протестированы в реакции пароуглекислотного риформинга метана в температурном диапазоне 600–900°С, 1 атм, скорости газового потока 24000 $ч^{-1}$, составе исходной смеси $CH_4:CO_2:H_2O:He$ = 1:0.81:0.38:2.8.

Показано, что при одинаковом химическом составе текстурные, структурные и окислительно-восстановительные свойства образцов зависят от метода их приготовления и условий термообработки. В качестве примера в табл. 1 представлены основные физико-химические свойства образцов с x = 0 и 0.5 после прокаливания на воздухе при 500°С.

Таблица 1. Характеристики катализаторов, полученных различными методами.

Образец	Метод синтеза	$S_{уд.}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{пор}$, нм	Фазовый состав	Параметр ячейки, нм	ОКР, нм
Ni/CeO_2	П	75	0.19	10.1	CeO_2 NiO	0.5411	11 25
	С	105	0.23	8.8	CeO_2	0.5412	5.5
$Ni/Ce_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75}$	П	92	0.22	9.7	CeO_2 NiO	0.5397	3.4 < 5
	С	80	0.22	11.3	CeO_2	0.5412	2.8

Установлено, что катализаторы являются мезопористыми материалами, состоящими из частиц неправильной формы, формирующих рыхлые агломераты (рис. 1).



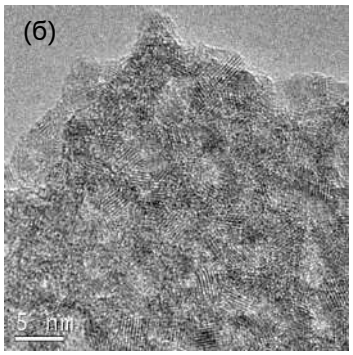


Рис. 1. Снимки СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца $Ni/Ce_{0.5}Al_{0.5}O_{1.75}$ серии (С), прокаленного при 500°С.

Удельная поверхность образцов серии (С) снижается с увеличением мольной доли Al и ниже, чем $S_{уд.}$ образов серии (П). Выявлено, что образцы в своем составе содержат фазу диоксида церия, область когерентного рассеяния (ОКР) которой снижается от 11 до 2.8 нм при увеличении x от 0 до 0.5 и ниже для образцов серии (С). Фаза NiO присутствует только в образцах серии (П), ее дисперсность возрастает с увеличением x. На основании данных рентгенофазового анализа in situ и электронной микроскопии сделано заключение, о формировании твердого раствора Ni-Ce-Al-O в образцах серии (П), восстановление которого приводит к образованию высокодисперсных металлических никелевых частиц. По данным термопрограммируемого восстановления водородом, для образцов обеих серий восстановление катионов никеля происходит в широком температурном интервале, что свидетельствует о различных формах стабилизации активного компонента. В образцах серии (С) по сравнению с серией (П) восстановление образцов смещается в высокотемпературную область, что может быть связано с увеличением степени взаимодействия никель–носитель. Такая же тенденция наблюдается при увеличении мольной доли алюминия в образцах.

Исследование активности катализаторов в реакции пароуглекислотного риформинга метана показало зависимость функциональных свойств образцов от их состава и метода синтеза. Введение алюминия положительно влияет на активность и стабильность катализаторов. Использование метода (С) по сравнению с методом (П) обеспечивает значительное снижение скорости зауглероживания образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. M.D. Pham, X.H. Pham, T.J. Siang et al, *Appl Catal A Gen* 2021, **621**, 118202.
2. E.V. Matus, D.V. Nefedova, O.B. Sukhova et al. *Kinet Catal* 2019, **60**, 496.
3. O. Kwon, S. Joo, S. Choi et al. *J Phys Energy* 2020, **2**, 032001.
4. Е.В. Матус, И.З. Исмагилов, В.А. Ушаков, *Журнал структурной химии* 2020, **61**, 1143.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА ДО МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Bi-Pd@UiO-66-HSO_3

Курманова М.Д., Курманбаева К.А., Торбина В.В., Водянкина О.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

Молочная кислота является ценным продуктом, получаемым с помощью ферментирования углеводов [1]. Однако данный способ имеет множество недостатков, включающих высокую стоимость катализаторов и длительность процесса. Другим перспективным способом получения молочной кислоты является каталитическое окисление глицерина, который является побочным продуктом при изготовлении биотоплива. Как правило, такие превращения проводят в избытке щелочи [2], однако, как с экономической, так и с экологической точки зрения, важно подобрать катализатор, в присутствии которого возможно прямое получение молочной кислоты из глицерина в нейтральной водной среде.

Было установлено, что превращение данного полиола в молочную кислоту происходит в две стадии: окисления и последующей дегидратации и изомеризации интермедиата. Соответственно, катализатор должен обладать активными центрами на основе благородных металлов, катализирующих первую стадию окисления глицерина, а также кислотными центрами Льюиса и Бренстеда, требующимися для второй стадии дегидратации/изомеризации промежуточного продукта. Поэтому в данной работе в качестве носителя для частиц металлов был использован модифицированный МОКП (металлорганический координационный полимер) на основе кислородных циркониевых кластеров HSO_3-UiO-66, обладающий обоими типами кислотных центров (атомы Zr в цирконий-кислородных кластерах в структуре UiO-66 [3] и сульфо-группы в органическом ликере).

Данный МОКП был синтезирован при перемешивании в ДМФА из соли цирконила и терефталевой кислоты, после чего полученный UiO-66 был модифицирован сульфо-группами с помощью хлорсульфоновой кислоты [4]. Далее на МОКП были нанесены частицы металлов методом пропитки из двух растворителей для получения катализатора Bi-Pd@UiO-66-HSO_3 при соотношении Pd и Bi как 9 к 1 (массовая доля металлов в катализаторе – 2,5 %). Затем была изучена каталитическая активность данного катализатора и биметаллических частиц, полученных методом лазерной абляции, с тем же соотношением металлов, как и в гибридном образце.

Тестирование катализаторов проводилось в статических условиях в закрытом реакторе при 100°C при давлении кислорода 10 бар в течение 7 часов. Использованная масса катализатора равна 41 мг на 30 мл 0,3 М раствора глицерина. После тестирования концентрации продуктов и глицерина в смеси определяли с помощью метода ВЭЖХ.

Были исследованы каталитические свойства раствора частиц, полученных методом лазерной абляции, механической смеси данных частиц и МОКП, а также катализатора Bi-Pd@UiO-66-HSO_3. Согласно результатам, большими активностью и селективностью обладает катализатор Bi-Pd@UiO-66-HSO_3 за счет пористости, эффективного пространственного расположение частиц на поверхности, их структуры и меньшего размера, чем в случае катализа частицами соответствующих металлов, полученных методом лазерной абляции. Также отмечено повышение значений конверсии для механической смеси частиц металлов, полученных методом лазерной абляции, и HSO_3-UiO-66, что может объясняться адсорбцией глицерина на поверхности МОКП и неселективным превращением глицерина.

Для исследования способности активных центров в структуре МОКП катализировать стадии дегидратации промежуточного продукта, дигидроксиацетона, были проведены исследования каталитической активности модифицированного и немодифицированного МОКП HSO_3-UiO-66 и UiO-66 соответственно в течение 4 часов при давлении 1 бар, температуре 100°C и загрузках катализатора 100 и 200 мг. Увеличение загрузки катализатора HSO_3-UiO-66 повышает конверсию дигидроксиацетона и селективность по молочной кислоте. Несмотря на то, что данная реакция протекает также без катализатора, использование UiO-66 приводит к увеличению конверсии дигидроксиацетона и селективности по молочной кислоте, а наличие сульфо-групп в МОКП повышает селективность по молочной кислоте, но приводит к снижению конверсии дигидроксиацетона за счет снижения доступности части активных центров из-за блокировки пор введенной сульфо-группой. При увеличении температуры от 100 до 130°C значения конверсии и селективности превращения дигидроксиацетона в молочную кислоту возрастают, что согласуется с эндотермичностью данной реакции.

При повторном использовании катализатора снижаются значения конверсии и селективности по молочной кислоте, что объясняется снижением доступности активных кислотных центров модифицированного МОКП из-за адсорбции продуктов реакции в первом цикле. Данное предположение подтверждается данными ИК спектроскопии: в ИК-спектрах катализатора после использования появляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям, характерным для связей в молекулах продуктов превращения. Также с помощью ИКС и РФА было установлено, что кристаллическая структура образца сохраняется и не образуются новые фазы после катализа; однако с помощью данных низкотемпературной адсорбции азота и их интерпретации по методу БЭТ было установлено, что удельная поверхность катализатора незначительно снижается после использования.

Таким образом, в работе было показано, что синтезированный гибридный катализатор Bi-Pd@UiO-66-HSO_3 обладает уникальной структурой и природой активных центров для превращения глицерина в молочную кислоту в нейтральной среде. Его каталитические свойства обусловлены размером и расположением частиц металлов на поверхности катализатора, а также кислотными центрами Льюиса и Бренстеда HSO_3-UiO-66, что подтверждается экспериментами с катализаторами в виде частиц металлов, модифицированным и немоцидифицированным UiO-66. Кроме того, катализатор сохраняет структуру после катализа и может быть повторно использован. Также были подобраны условия для селективного превращения первичного продукта окисления глицерина – дигидроксиацетона – в молочную кислоту на кислотных центрах МОКП, что дает ценную информацию для дальнейшей оптимизации процесса каскадного превращения глицерина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-30026).

Литература

1. F. A. C. Martinez, E. M. Balciunas, J. M. Salgado, J. M. D. González, A. Converti, R. P. de Souza Oliveira, *Trends in food science & technology* 2013, **30**, 70.
2. L. S. Sharninghausen, J. Campos, M. G. Manas, R. H. Crabtree, *Nature Communications* 2014, **5**, 1.
3. J. H. Cavka et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 13850.
4. C. G. Piscopo, *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, **208**, 30.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

ТвГТУ, 170026, наб. Аф. Никитина, 22, г. Тверь, Россия

На сегодняшний день снабжение жидкими углеводородами основного химического синтеза и транспортного секторов экономики базируется на углеводородах, выделяемых из нефти. Прогноз международного энергетического агентства [1] на ближайшие 25 лет включает увеличение потребления углеводородов на 25-30%, при уменьшении объемов добычи на 10-15%. Следовательно, необходимо значительное изменение и пересмотр сырьевой базы, а также самих процессов получения углеводородов для возможной замены традиционных источников энергии. Биомасса и отходы являются возобновляемой альтернативой ископаемым источникам углеводородов и энергии в химическом. Производство жидких углеводородов из биомассы и отходов через синтез-газ рассматривается как перспективный процесс. Последующая переработка синтез-газа в углеводороды путем синтеза Фишера-Тропша позволяет решить проблему истощения ископаемых источников. Сырьевая основа указанного метода потенциально включает все виды возобновляемого и частично возобновляемого углеродсодержащего сырья (например, сельскохозяйственные, лесные отходы, торф различного состава и качества, сапропель, органический ил и т.п.). Дополнительным преимуществом получения жидких углеводородов из вторичного сырья и биомассы является высокий потенциал снижения выбросов углекислого газа в окружающую среду и возможность замыкания цикла обращения CO_2 в окружающей среде [2].

В настоящее время основной проблемой процессов получения синтетических углеводородов является быстрая дезактивация катализаторов за счет процессов коксообразования, а также проблема их регенерации. Использование катализаторов, нанесенных на инертные полимерные носители, показало довольно высокую эффективность при получении жидких углеводородов бензиновой фракции в процессе синтеза Фишера-Тропша [4, 5].

В данной работе проведено изучение кинетических закономерностей синтеза Фишера-Тропша с использованием высококипящего растворителя (додекана) в присутствии полимерстабилизированных рутений-железо-содержащих катализаторов. Процесс проводился в стальном реакторе-автоклаве в периодическом режиме. В качестве катализаторов использовались рутений-, железо- и рутений-железосодержащие системы, синтезированные методом пропитки и нанесения в среде субкритической воды с использованием сверхсшитого полистирола в качестве носителя. Процесс проводился при варьировании следующих параметров: темепература – 150-250 °С, давление синтез-газа 5-40 атм, состав синтез-газа (соотношение H_2:CO) – 1:1 – 4:1. Анализ реакционной смеси проводился методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.

Показано, что активность катализаторов и величина достигаемой в течение 6 часов конверсии CO увеличивается для металлов-катализаторов в ряду Fe < Ru < Fe-Ru. Катализаторы, синтезированные осаждением в субкритической воде, показывают большую активность по сравнению с композитами, синтезированными методом пропитки. В присутствии 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ наблюдается наибольшая селективность к образованию углеводородов C_5-C_{11}. Основными продуктами в

присутствии указанного катализатора являлись гексан и октан с селективностями 12,8 и 51,0 мольн. % соответственно. Необходимо отметить, что в случае рутений-железосодержащего катализатора наблюдается наибольшее содержание изоалканов в составе продуктов СФТ (17,2 % от всех образовавшихся жидких углеводородов). В присутствии выбранного катализатора были проведены эксперименты по установлению общих кинетических закономерностей процесса жидкофазного синтеза Фишера-Тропша, а также разработана математическая модель кинетики процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00653).

Литература

1. A.S. Snehesh, H.S. Mukunda, S. Mahapatra, S. Dasappa, *Energy* 2017, **130**, 182.
2. I.S. Tagomori, P.R.R. Rochedo, A. Szklo, *Biomass Bioen.* 2019, **123**, 134.
3. M.E. Markova, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, E.M. Sulman, *Chem. Eng. Trans.* 2019, 76, 853.
4. M.E. Markova, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman, V.I. Panfilov, *Reac. Kinet. Mech. Catal.* 2020, **130 (2)**, 813.
5. А.А. Степачева, М.Е. Маркова, О.В. Манаенков, А.В. Гавриленко, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман, *Изв. АН. Сер. Хим.* 2020, **4**, 721.

ГИБРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ТОПЛИВНОГО РЯДА ИЗ СО И H_2

Папета О.П., Телегин Д.В., Новикова И.А., Тимохина М.А., Яковенко Р.Е.

ЮРГПУ (НПИ), 346428, ул. Просвещения, 132, г. Новочеркасск, Ростовская обл., Россия

В настоящее время синтез моторных топлив из ненефтяного сырья (природные газы, уголь, биомасса) рассматривается как альтернатива традиционным способам получения топлив из нефти [1]. Получаемое при этом топливо практически не содержит сернистых и азотсодержащих соединений, что выгодно его отличает от нефтяных аналогов. В последнее время в процессе Фишера-Тропша широко используются гибридные катализаторы, состоящие из металлсодержащего компонента и цеолита, которые позволяют в одну стадию из СО и H_2 получать легкую синтетическую нефть [2]. Однако существенным недостатком цеолитов является диффузионные ограничения по транспорту крупных молекул в пористой системе. Это в свою очередь ведет к закоксовыванию и образованию большого количества углеводородов C_2-C_4. Преодолеть ограничения внутрикристаллической диффузии в цеолитах возможно за счет использования метода постсинтетической обработки цеолита для создания иерархической структуры, которая в свою очередь уменьшит пространственные ограничение внутри пор [3].

Цель настоящей работы - исследование влияния щелочной обработки цеолитов Beta и ZSM-5 на каталитическую активность и состав продуктов гибридного катализатора однореакторного получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша

Исходные цеолиты Beta (Si/Al=40,5, «Zeolyst International») и ZSM-5 (Si/Al = 40) производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» подвергали щелочной обработке 0,25 и 0,5 М растворами NaOH для создания иерархической структуры. Затем в обработанные щелочью цеолиты методом пропитки ввели 1% Pt. Кобальтовые катализаторы готовили методом механического смешивания Методика приготовления подробно описана в работе [4]. Катализаторы обозначали: с модифицированным щелочью цеолитом – 0,25 $HBeta^+$, 0,5 $HZSM\text{-}5^+$, с модифицированным щелочью цеолитом и введённой Pt – Pt 0,25 $HBeta^+$, Pt 0,5 $HZSM\text{-}5^+$, где 0,25 и 0,5 – молярная концентрация раствора NaOH при обработке.

Активность полученных катализаторов определяли на лабораторной установке в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (10 $см^3$) разбавленного кварцевой крошкой (30 $см^3$) при температуре 250 °С, давлении 2,0 МПа и объемной скорости газа 1000 $ч^{-1}$, в течение 70–80 ч непрерывной работы.

Таблица 1. Каталитическая активность гибридных катализаторов (ОСГ=1000 $ч^{-1}$, P=2 МПа, t=250 °С, H_2/CO=2)

Образец	Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность по углеводородам C_{5+} кг/($м^3_{кат}$·ч)
		CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	
0,25 $HBeta^+$	92,9	20,9	9,3	63,6	6,2	123,9
Pt 0,25 $HBeta^+$	87,4	20,6	7,2	67,2	5,0	123,8
0,5 $HZSM\text{-}5^+$	81,9	20,2	11,8	65,3	2,7	113,4
Pt 0,5 $HZSM\text{-}5^+$	82,5	18,0	7,5	70,7	3,7	121,6

Как видно из таблицы 1, все полученные катализаторы активны в синтезе Фишера-Тропша. Наибольшую степень превращения CO 92,9% и производительность по углеводородам C_{5+} 123,9 кг/($м^3_{кат}$·ч) имеет катализатор 0,25 $HBeta^+$, при этом отмечается высокая селективность по метану 20,9%. Для катализатора Pt 0,5 $HZSM\text{-}5^+$ наблюдается наибольшая селективность по углеводородам C_{5+} 70,7 % и наименьшая селективность по метану 18,0%.

В докладе будут подробно представленные физико-химические свойства катализаторов, состав и свойства получаемых топливных фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература

1. S. Tomasek, F. Lonyi, J. Valyon, A. Wollmann, J. Hancsók, S. Tomasek, *ACS omega* 2020, **5**, 26413.
2. K. B. Tan, G. Zhan., D. Sun, J. Huang, Q. Li, *J. Mater. Chem. A* 2021, **9**, 5197.
3. D. Kerstens, B. Smeyers, J. V. Wayenberg, Q. Zhang, J. Yu, *Adv. Mater*. 2020, **32**, 2004690.
4. R. E. Yakovenko, A. P. Savost’yanov, G. B. Narochniy, V. N. Soromotin, I. N. Zubkov, O. P. Papeta, R. D. Svetogorov, S. A. Mitchenko, *Catal. Sci. Technol.* 2020, **10**, 7613.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТЕКСТУРНОГО ПРОМОТОРА НА АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТ-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Руденко П.В.[1,2], *Бауман Ю.И.*[2,3], *Попов А.А.*[4], *Мишаков И.В.*[2,3], *Ведягин А.А.*[2]

[1]*НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия*
[2]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[3]*Центр компетенций НТИ ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[4]*ИНХ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия*

Одной из наиболее острых проблем нефтедобычи в настоящее время является необходимость переработки попутного нефтяного газа (ПНГ). Согласно данным Росстата по объёму промышленного производства России за 2022 год, ежегодная добыча ПНГ снизилась на 2.6% и составляет 88.2 млрд. $м^3$ в год. Тем не менее, данная цифра по-прежнему представляет собой огромные объёмы газа, которые необходимо утилизировать. Известно, что на настоящий момент около 18% всего добытого попутного газа сжигается на факелах в местах нефтедобычи.

Каталитический пиролиз углеводородов с получением углеродного наноматериала (УНМ) и водорода сегодня рассматривается в качестве возможного способа переработки ПНГ [1]. Учитывая глобальный тренд использования экологически чистого топлива, данный процесс также представляется достаточно перспективным методом получения водорода. Образующийся углеродный нановолокнистый продукт может применяться в различных областях технологии: например, в качестве упрочняющей добавки в составе строительных материалов или антифрикционной присадки к маслам и смазкам.

Зачастую активным компонентом катализаторов разложения углеводородов с получением УНМ служат металлы и подгруппы железа [2]. Выбор способов приготовления катализаторов пиролиза достаточно широк. Наиболее часто применяют следующие подходы: соосаждение, пропитка, метод механохимической активации (МХА) оксидных предшественников. В нашей работе был выбран способ МХА ввиду его простоты и экологичности. С использованием метода МХА синтез катализаторов можно проводить в одну стадию; при этом в ходе активации не образуются токсичные газы или вредные стоки. В ходе МХА-синтеза возможно варьирование таких параметров как: режим движения мелющих тел и их диаметр, природа и содержание как активного компонента, так и текстурной добавки.

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы текстурного промотора на активность кобальт-медных оксидных систем. Были синтезированы и исследованы катализаторы, содержащие следующие промотирующие добавки: MgO, Al_2O_3, УНВ (углеродные нановолокна). Данные образцы синтезировались в ударном режиме движения мелющих тел, диаметр которых составлял 5 мм. Время активации во всех случаях составляло 20 минут. Соотношение массы активного компонента (смесь оксидов кобальта и меди) к массе текстурного промотора – 9:1. В общем виде, полученные образцы имеют следующий состав: *79.2 CoO – 10.8 CuO / 10 Добавка*. Тип текстурной добавки и условное обозначение образцов, приготовленных в данной работе, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условные обозначения некоторых образцов кобальт-медных оксидных катализаторов разложения углеводородов

Номер катализатора	Тип текстурной добавки
1	α-Al_2O_3
2	MgO
3	Al_2O_3*$3H_2O$ (гиббсит)
4	Углеродные нановолокна (УНВ)
5	γ-Al_2O_3

Исследование каталитической активности синтезированных образцов проводилось в печи с трубчатым реактором в модельной реакции разложения пропан-бутановой смеси с получением УНМ. В ходе испытаний варьировались такие параметры как температура и продолжительность реакции.

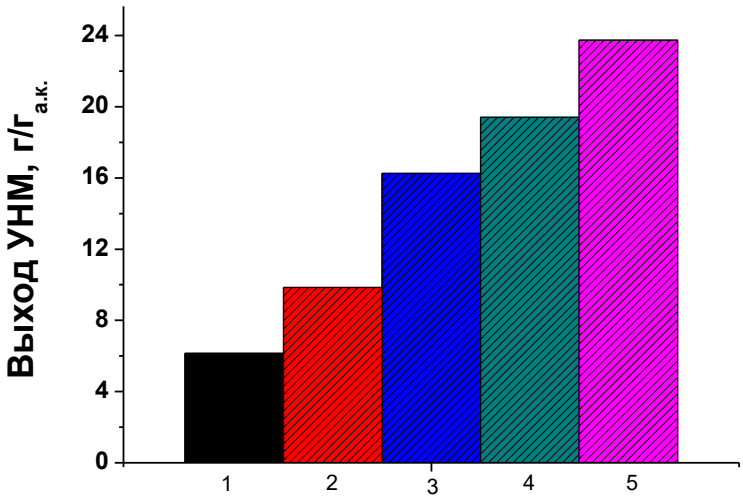


Рис. 1. Влияние природы текстурной добавки на каталитическую активность кобальт-медных оксидных катализаторов в реакции разложения пропан-бутановой смеси с получением УНМ. T = 650 °C.

Согласно полученным экспериментальным данным (Рис. 1), тип промотирующей добавки существенно влияет на активность получаемых катализаторов. Так образец, в котором присутствует γ-модификация оксида алюминия, проявляет каталитическую активность в 4 раза больше, по сравнению с образцов катализатор, в составе которого был использован α-Al_2O_3.

В докладе также будет обсуждено влияние фазового состава оксида кобальта (CoO и Co_3O_4) на активность синтезируемых образцов катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1)

Литература

1. И. В. Мишаков, С. Д. Афонникова, Ю. И. Бауман и др, *Кинетика и катализ*, 2022, **63**, 110.
2. В. В. Чесноков, Р. А. Буянов, *Успехи химии* 2000, **69**, 675.
3. P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker, *Catalysis today* 2005, **102**, 15.
4. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *In Applied Catalysis*, 2003, **253**, 337.

Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

Сайбулина Э.Р., Мироненко Р.М.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Катализаторы типа Pd/C в настоящее время являются одними из наиболее широко используемых для гидрирования органических соединений. Высокие показатели катализаторов Pd/C (активность и селективность) в реакциях гидрирования могут обеспечиваться при гибком регулировании структурных характеристик носителя и физико-химических свойств его поверхности, которые определяют электронное и дисперсное состояние нанесённого металла и в конечном итоге каталитические свойства готовой композиции. Среди наноструктурированных углеродных материалов наноглобулярный углерод (НГУ) является одним из самых распространённых. НГУ, производимый в промышленности как технический углерод, применяется в основном для производства резинотехнических изделий, пигментов и т. д. В недавних работах показано, что НГУ является перспективным материалом для получения катализаторов, но аспекты его применения в катализе все ещё недостаточно подробно изучены [1].

В рамках данной работы исследованы Pd-содержащие катализаторы, приготовленные при использовании в качестве носителей печных разновидностей НГУ, которые различались по своим структурным и физико-химическим параметрам (средний размер глобул, структурность, удельная площадь поверхности и кислотно-основные свойства). При исследовании полученных катализаторов Pd/НГУ в реакции гидроаминирования фурфурола нитробензолом (рис. 1) показана потенциальная возможность их применения для одностадийного атом-экономичного синтеза фурилзамещённых анилинов, которые являются важными промежуточными соединениями в синтезе агрохимикатов, красителей и функциональных материалов [2].

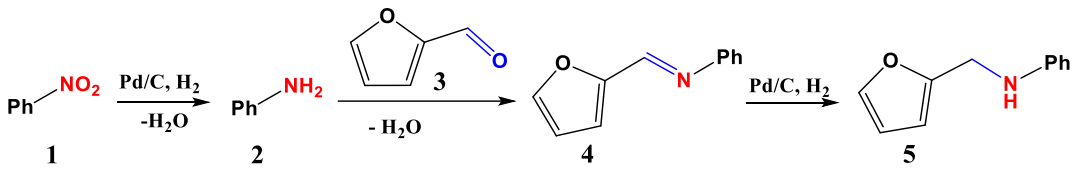


Рис. 1. Гидроаминирование фурфурола нитробензолом

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. R.M. Mironenko, V.A. Likholobov, O.B. Belskaya, *Russ. Chem. Rev.* 2022, **91 (1)**, RCR5017.
2. A. Yu. Sukhorukov, *Front. Chem.* 2020, **8**, 215.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Акимов А.С., Певнева Г.С.

ИХН СО РАН, 634021, пр-т Академический, 4, г. Томск, Россия

Мировое потребление энергии по прогнозу к 2040 г. увеличится с 579,2 (2012 г.) до 815 квадриллионов кДж. Нефть, природный газ и уголь в 2040 году будут продолжать обеспечивать большую часть потребляемой мировой энергии [1]. Тяжелые нефти и природные битумы рассматриваются как потенциальные источники жидкого топлива, т.к. их общий разведанный запас составляет около 9-13 трлн. баррелей, что значительно превышает запасы легких нефтей.

Такое сырье характеризуется большим содержанием высококипящих фракций, в состав которых входят смолы и асфальтены (до 35 % на сырье), отвечающие за высокую вязкость и плотность сырья и концентрирующие в своем составе значительные количества металлов (до 1000 г/т на сырье) и гетероатомов. Кроме высокой плотности для тяжелых нефтей характерно высокое, более 8 %, значение индекса коксуемости (CCR) [2,3].

Целью данной работы являлось получение дополнительного количества светлых фракций за счет деструкции смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов тяжелого углеводородного сырья при каталитическом крекинге в присутствии NiCrWC катализатора.

В качестве объекта исследования взяты нефти республика Татарстан – Ашальчинского (АН) и Кармальского (КН) месторождений и мазут Новокуйбышевского НПЗ (НМ), данные объекты являются высокосернистыми, с высоким содержанием высокомолекулярных соединений (более 30 % мас.). По данным фракционного состава стоит отметить низкое содержания фракций, выкипающих до 360 ºС, которое варьируется от 1,4 % для НМ до 41,3 % мас. для КН. В качестве каталитической добавки использовали порошок карбида вольфрама и нихрома (Рис. 1). Каталитический крекинг нефтей проводился в автоклавах объемом 12 см^3 при температуре 450 ºС и продолжительности 100 минут для КН и АН и 500 ºС и 30 минут для НМ. Навеску NiCrWC варьировали от 0,01 до 0,20 % мас. относительно навески сырья.

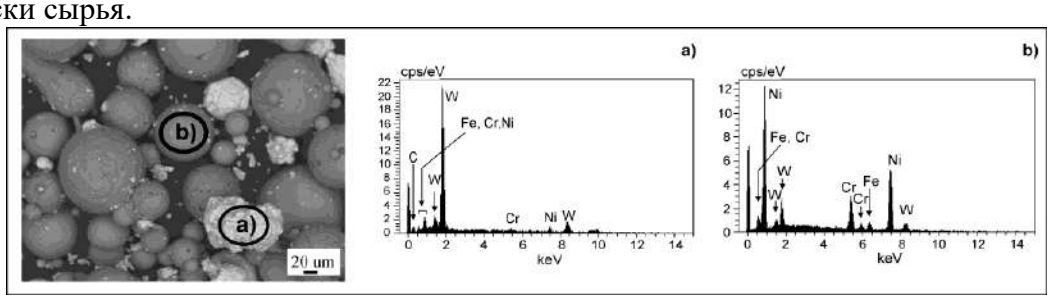


Рис. 1. СЭМ-снимки катализатора NiCrWC и энергодисперсионные рентгеновские спектры отмеченных областей: (а) частицы карбида вольфрама, (б) частицы нихрома.

Установлено, что для всех объектов оптимальным количеством катализатора является 0,10 % мас. На основании полученных результатов (таблица 1) видно, что добавка катализатора приводит к существенному увеличению выхода светлых фракций. Установлено, что для нефтей при использовании NiCrWC наблюдается увеличение выхода светлых дистиллятов (бензиновых и дизельных) за счет деструкции

компонентов фракций, выкипающих выше 360 ºС (таблица 1). Для КН выход светлых фракций при добавке катализатора составил 73,0 % – прирост 31,7 % мас. При крекинге АН введение 0,10 % добавки позволяет получить дополнительно 25,5 % мас. бензиновых и 10,3 % мас дизельных фракций. В случае каталитического крекинга НМ выход светлых фракций составил 67,8 % мас., что на 40,4 % мас. больше, чем в термокрекинге мазута. Введение катализатора в систему способствует снижению содержания серы в жидких продуктах для всех объектов от 0,25 до 1,02 % мас. по сравнению с крекингом и от 0,89 до 1,60 % мас. по сравнению с исходными объектами.

Для нефтей выход побочных продуктов увеличивается в присутствии катализатора, за счет газообразных продуктов. Тогда как для НМ наблюдается снижение выхода газообразных и твердых продуктов при каталитическом крекинге. Деструкция смол и асфальтенов при каталитическом крекинге нефтей составляет 63-74 % отн. по сравнению с исходными объектами. За счет глубокой деструкции данных компонентов образуется от 10 до 16 % мас. углеводородов входящих в состав масел.

Таблица 1. *Состав продуктов термического и каталитического крекинга тяжелых нефтей*

Показатель, % мас.	КН			АН			НМ		
	И*	ТК*	КК*	И*	ТК*	КК*	И*	ТК*	КК*
НК-200 °С	6,7	12,7	21,6	4,6	7,7	30,1	0,0	9,3	34,6
200-360 °С	34,6	39,4	51,4	27,9	30,1	38,2	1,4	18,1	33,2
НК-360 °С	41,3	52,1	73,0	32,5	37,8	68,3	1,4	27,4	67,8
>360 °С	58,7	44,1	21,0	67,5	59,4	21,4	98,6	53,9	19,3
Газ	0,0	1,8	4,6	0,0	1,0	8,7	0,0	8,3	6,7
Кокс	0,0	2,0	1,4	0,0	1,8	1,6	0,0	10,4	6,2
Сера	3,65	3,34	2,61	4,74	4,16	3,14	3,04	2,40	2,15
Масла	70,3	72,9	83,1	67,6	70,2	77,9	60,7	54,7	76,8
Смолы	24,5	17,9	8,5	26,2	19,7	9,3	33,6	16,1	8,1
А*	5,2	5,4	2,4	6,2	7,3	2,5	5,7	10,5	2,2

Примечание: И – исходное сырьё, ТК-термический крекинг, КК- каталитический крекинг, А – асфальтены

Таким образом, установлено, что добавка NiCrWC способствует изменению направленности протекающих реакций при безводородном крекинге тяжелого углеводородного сырья с преобладающих реакций конденсации при термокренкинге на преобладание реакций деструкции пре крекинге в присутствии NiCrWC. Это изменение обусловлено следующими данными: замедлением образования продуктов уплотнения, за счет увеличения деструкции асфальтенов, глубокой деструкция высокомолекулярных компонентов масел и увеличению выхода газообразных продуктов, бензиновых и дизельных фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005)

Литература

1. Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Т.Н. Юсупова, С.М. Петров, *ЭКО* 2012, **1**, 35.
2. L.C. Castaneda, J.A.D. Munoz, J. Ancheyta, Catal. Today. 2014. **220–222**. 248.
3. А.Г. Окунев, Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, П.Д. Парунин, В.С. Семейкина, В.Н. Пармон, Успехи химии 2015, **9**, 987.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ НАНЕСЕНИЕ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ

Степачёва А.А., Маркова М.Е., Манаенков О.В., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

ТвГТУ, 170026, наб. Аф. Никитина, 22, г. Тверь, Россия

Неуклонно растущий спрос на моторное топливо и химикаты, а также сокращение запасов ископаемого сырья приводят к необходимости интенсификации исследований в области производства ценных веществ из биомассы. Большинство процессов, используемых для таких целей, включают гидролиз, гидрогенолиз, крекинг, удаление гетероатомов и изомеризацию [1]. Современные тенденции в области переработки биомассы сосредоточены на поиске новых высокоактивных катализаторов. Различные гетерогенные катализаторы широко используются при конверсии биомассы: сульфидированный Ni(Co)-Mo/Al_2O_3 [2], Ni/C [3], Pd/C [4]), Ru/C [6], Ni/SiO_2 [7], Pd/H-ZSM-5 [8], Re/ZrO_2 [9].

Реакции в присутствии катализаторов на полимерных носителях, как правило, приобретают все большее значение в последние годы. Сверхсшитые полимеры представляют собой класс микропористых полимерных материалов, которые характеризуются высокой площадью поверхности, пористостью, низкой плотностью, хорошими адсорбционными свойствами и высокой химической и термической стабильностью [10, 11].

Одним из главных критериев эффективности катализаторов является узкое распределение активных частиц по размерам и их высокая дисперсность на носителе. Несмотря на то, что сверхсшитые полимеры за счет микро-мезопористой структуры позволяют получать равномерно распределенные наночастицы благородных металлов, использование переходных металлов все же связано с проблемой агрегации частиц [11]. В настоящее время разработано несколько методов синтеза в дополнение к наиболее распространенному методу пропитки: осаждение, восстановительное осаждение и коллоидный синтез. В последние годы растет интерес к использованию сверх- и субкритических жидкостей для синтеза осажденных наночастиц. Этот метод интересен с точки зрения получения высокодисперсных частиц с уникальными физико-химическими свойствами. Использование сверх- и субкритических условий для синтеза осажденных катализаторов показывает, что полученные каталитические системы характеризуются высокой кристалличностью, наноразмерностью и равномерным распределением активной фазы [12].

В данной работе проведено исследование структуры и состава катализаторов, синтезированных в субкритической воде. В качестве носителей использовались следующие материалы: сверхсшитый полистирол, нефункционализированный и содержащий третичные аминогруппы; сверхсшитый полистирол, модифицированный оксидом кремния и оксидом алюминия. Были изучены каталитические системы, содержащие как благородные (Pd, Ru), так и переходные металлы (Ni, Fe). В работе представлены результаты экспериментов по определению влияния условий синтеза гетерогенных катализаторов на структуру активной фазы. Синтезированные катализаторы были изучены с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и хемосорбции аммиака.

Было обнаружено, что осаждение металлосодержащей фазы на полимерный носитель в условиях субкритической воды приводит к образованию металлосодержащих частиц, равномерно распределенных по внешней и внутренней поверхности полимера. Использование сверх/субкритического подхода в синтезе полимерных композитов приводит к изменению пористости исходного полимера и переходу его структуры из преимущественно микропористой в микромезопористую с бимодальным распределением пор по размерам (2-6 нм и 20-50 нм). В то же время такая реструктуризация практически не оказывает влияния на удельную площадь поверхности полимера и его композита.

Каталитическая активность была протестирована в процессах гидрогенолиза лигноцеллюлозной биомассы, дезоксигенации стеариновой кислоты и анизола, а также в процессе синтеза Фишера-Тропша. Полученные каталитические системы проявляют высокую активность и стабильность действия в процессах гидролитического гидрирования целлюлозы, гидрогенолиза лигнина, а также дезоксигенации кислородсодержащих соединений биомассы. Катализаторы, нанесенные на сверхсшитый полистирол методом гидротермального осаждения, являются перспективными для получения топлива и платформенных молекул из биомассы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).

Литература

1. Y. Peralta-Ruiz, L.G. Obregon, A.D. Gonzalez-Delgado, *Chem. Eng. Trans*. 2018, **70**, 1045.
2. E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, J. Shoup, A.E. Harman-Ware, M. Crocker, *Catal. Today*. 2014, **237**, 136.
3. I. Hachemi, K. Jenistova, P. Maki-Arvela, N. Kumar, K. Eranen, J. Hemming, D. Murzin, *Catal. Sci. Technol*. 2016, **6**, 1476.
4. F.P. de Sousa, P.C.C. Cardoso, *Fuel Proces. Technol*. 2016, **143**, 35.
5. D.C. Elliott, E.G. Baker *Pacific Northwest Lab*, 1984.
6. P. Szczyglewska, A. Feliczak-Guzik, I. Nowak, *Micropor. Mesopor. Mater*. 2019, **293**, 109771.
7. F. Broglia, L. Rimoldi, D. Meroni, S. De Vecchi, M. Morbidelli, S. Ardizzone, *Fuel*. 2019, **243**, 501.
8. D. Gao, C. Schweitzer, H.T. Hwang, A. Varma, *Ind. Eng. Chem. Res*. 2014, **53**, 18658.
9. P.E. Ruiz, K. Leiva, R. Garcia, P. Reyes, J.L.G. Fierro, N. Escalona, *Appl. Catal. A-Gen*. 2010, **384,** 78.
10. R.T. Woodward, L.A. Stevens, R. Dawson, M. Vijayaraghavan, T. Hasell, I.P. Silverwood, A.V. Ewing, T. Ratvijitvech, J.D. Exley, S.Y. Chong, *J. Am. Chem. Soc*. 2014, **136**, 9028.
11. S.E. Lyubimov, L.A. Pavlova, M.V. Sokolovskaya, A.A. Korlyukov, V.A. Davankov, *Russ. Chem. Bull*. 2019, **68**, 1599.
12. E.O. Schipanskaya, A.A. Stepacheva, M.E. Markova, D.V. Rud, L.Z. Nikoshvili, A.I. Sidorov, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, *Chem. Eng. Technol*. 2021, **44**, 2109.
13. H. Hayashi, Y. Hakuta, *Materials*. 2010, **3(7)**, 3794.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЦЕНТНЫХ NiCu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ФУРФУРОЛА

Сумина А.А., Селищева С.А., Ермаков Д.Ю., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Яковлев В.А.

ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия

В настоящее время в связи с истощением ископаемых ресурсов, используемых для производства сырья, остро встаёт вопрос о поиске возобновляемых альтернативных источников [1]. Одним из источников для получения ценных химических соединений может служить гемицеллюлоза, получаемая при переработке растительного сырья различной природы [2]. Для получения ценных химических соединений из гемицеллюлозы используют кислотный гидролиз, таким путём получают фурфурол, ежегодное производство которого составляет около 430 тыс. т/г [3]. Фурфурол является прекурсором для получения целого ряда С5-С6 соединений, в частности, фурфурилового спирта (ФС), являющегося платформой для получения целого спектра соединений с высокой добавленной стоимостью, и 2–метилфурана (2–МФ), который находит широкое применение в топливной промышленности из-за свойственного сходства с бензином [4].

Традиционными катализаторами в процессе гидрирования фурфурола до целевых продуктов являются высокопроцентные медь-хромовые и медь-хром-бариевые системы [5], а также катализаторы на основе благородных металлов [6, 7]. Но несмотря на высокую активность, такие системы имеют ряд недостатков. В случае использования Cr-содержащих катализаторов может происходить загрязнение целевых продуктов соединениями хрома, а также возможна быстрая дезактивация катализаторов, для исключения которой необходимо применение высоких значений давления водорода в процессе, что и используется в промышленности. В случае использования катализаторов на основе благородных металлов основным ограничивающим фактором может являться их высокая стоимость [8].

Альтернативой вышеуказанным катализаторам могут служить системы на основе переходных металлов, не содержащие хром в своем составе. В частности, для гидрирования фурфурола до ФС и 2–МФ активно используются медьсодержащие системы. Тем не менее, монометаллический медный катализатор не обладает достаточной активностью в целевом процессе либо требует использования высоких значений давления вследствие образования углеродистых отложений на поверхности катализатора. Одним из методов повышения активности и селективности медных катализаторов является введение модифицирующих добавок, например, Fe, Mo, Al, Ni и др. [9-11].

В настоящей работе предлагается использование высокопроцентных NiCuFeAl катализаторов для гидрирования фурфурола, приготовленных методом сплавления [12] и гетерогенным золь-гель методом [13].

В работе показано, что оптимальным для получения ФС из фурфурола в присутствии 35Cu13Fe1Al-SiO_2 катализатора, приготовленным золь-гель методом, является диапазон температур 100-120°С, при этом селективность по ФС составляет 99–100 % при 100 % конверсии фурфурола при давлении водорода 5,0 МПа в реакторе периодического действия. При увеличении температуры до 250 °С основным продуктом реакции является 2-МФ с селективностью образования до 76%. Также показано, что наиболее привлекательным для получения 2-МФ из фурфурола является сплавной катализатор 7Ni19Cu61Fe13Al, в его присутствии достигается высокий выход 2–МФ (81%) при 100%

конверсии фурфурола, что коррелирует с данными по хемосорбции CO. При снижении температуры процесса до 160°C в присутствии данного катализатора основным продуктом является ФС (выход ФС составил 99-100 % при 100 % конверсии фурфурола).

Комплексом физико-химических методов было показано, что фазовый состав сплавного NiCuFeAl катализатора представлен гематитом Fe_2O_3 и оксидом CuO, также предполагается присутствие индивидуального оксида никеля или его твердого раствора с медью. 35Cu13Fe1Al-SiO_2 катализаторы, приготовленный золь-гель методом, представляет собой матрицу из аморфного SiO_2, в структуре которого равномерно распределены частицы активного компонента размером от 10–50 нм до 100 нм; железо представлено в виде фазы гематита.

Таким образом, представленные в работе высокопроцентные NiCu-содержащие катализаторы являются высокоактивными в гидрооблагораживании фурфурола, при этом варьируя температурный фактор можно управлять селективностью процесса, получая разные целевые продукты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21–73–00273, https://rscf.ru/project/21-73-00273/.

Литература

1. H. Zou, G. Zhao, H. Liu, M. Xian, *Sustainable Production of Bulk Chemicals: Integration of Bio-, Chemo-Resources and Processes* 2015, 1.

2. K. Dietrich, M. J. Dumont, L. F. Del Rio, V. Orsat, *Sustainable production and consumption* 2017, **9**, 58.

3. A. M. Sokoto, I. K. Muduru, S. M. Dangoggo, N. U. Anka, L. G. Hassan, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2018, **40**, 120.

4. S. Li, N. Li, G. Li, A. Wang, Y. Cong, X. Wang, T. Zhang, *Catalysis Today* 2014, **234**, 91-99.

5. G. Seo, H. Chon, *Journal of Catalysis* 1981, **67**, 424.

6. M. Hus, B. Likozar, M. Grilc, *Chemical Engineering Journal* 2022, **436**, 135070.

7. Z. Wang, X. Wang, C. Zhang, M. Arai, L. Zhou, F. Zhao, *Molecular Catalysis* 2021, **508**, 111599.

8. A. Demirbas, *Progress in Energy and Combustion Science* 2007, **33**, 1.

9. Z. Fu, Z. Wang, W. Lin, W. Song, S. Li, *Applied Catalysis A: General* 2017, **547**, 248.

10. J. Zhang, D. Wu, *Materials Chemistry and Physics* 2021, **260**, 124152.

11. C. P. Jimenez-Gomez, J. A. Cecilia, F.I. Franco-Duro, M. Pozo, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Molecular Catalysis* 2018, **455**, 121.

12. S. A. Selishcheva, A. A. Smirnov, A. V. Fedorov, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Y. Lebedev, V.A. Yakovlev, *Catalysts* 2019, **9**, 816.

13. M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, *Applied Catalysis A: General* 2003, **245**, 277.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ Ag И CeO_2 НА ОКСИД ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ Ag-CeO_2/GO

Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.

ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия

Применение CeO_2 в составе Ag-содержащих катализаторов способствует стабилизации наночастиц серебра и кооперации активных центров Ag и CeO_2 за счет особенностей взаимодействия металл–оксид металла, что в свою очередь ведет к увеличению их каталитической активности в окислительных [1,2] и восстановительных процессах [3,4]. С целью увеличения стабильности и удельной поверхности системы Ag–CeO_2 применяют первичный носитель, например, оксид графена, на котором благодаря развитой поверхности и большого числа кислородных функциональных групп происходит формирование наноразмерных частиц активных компонентов [5]. В ряде работ [5–8], посвященных нанесенным на оксид графена частицам Ag и CeO_2, нанесение активных компонентов ведется осаждением предшественников соединениями, дающих осно́вную среду (растворы NH_4OH, NaOH, карбамида $(NH_2)_2CO$). Однако, из-за различных соотношений компонентов катализаторов, температурных режимов и других условий синтеза установить исключительное влияние осадителя на формирование наночастиц серебра и оксида церия на основании данных работ не представляется возможным. Целью данной работы является изучение влияния природы осадителя при прочих одинаковых условиях синтеза на физико-химические свойства частиц Ag и CeO_2, получаемых методом нанесения-осаждения на оксиде графена, а также исследование их каталитической активности в реакции восстановления 4-нитрофенола.

Оксид графена (GO) синтезирован путем окислительной обработки графита по модифицированному методу Хаммерса [9]. Ag- и CeO_2-содержащие катализаторы приготовлены методом совместного нанесения-осаждения предшественников $AgNO_3$ и $Ce(NO_3)_3$ на оксид графена растворами NH_4OH (**Ag-CeO_2/GO_NH_3**), NaOH (**Ag-CeO_2/GO_NaOH**), $(NH_2)_2CO$ (**Ag-CeO_2/GO_carb**) или $(NH_2)_2CO$ с предварительной нейтрализацией кислотности носителя с помощью небольших количеств NH_4OH (**Ag-CeO_2/GO_carb_neu**). Приготовленные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов анализа: рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (ТГА) и др. Каталитическая активность образцов исследована в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол борогидридом натрия $NaBH_4$ при комнатной температуре и атмосферном давлении в водной среде.

На рис. 1 представлены результаты каталитического эксперимента в реакции восстановления 4-НФ в 4-АФ образцами Ag-CeO_2/GO. Образец Ag-CeO_2/GO_NH_3 показывает наибольшую активность в синтезированной серии катализаторов (константа скорости k = 3,77 мин$^{-1}$) за счет развитой активной поверхности и взаимодействия частиц Ag и CeO_2. Меньшая активность образцов Ag-CeO_2/GO_carb (k = 1,26 мин$^{-1}$) и Ag-CeO_2/GO_carb_neu (k = 1,73 мин$^{-1}$) может быть обусловлена меньшим содержанием активных компонентов в образцах ввиду неполного их осаждения карбамидом, что согласуется с результатами ТГА (величиной остаточной массы в окислительной среде), а также их преимущественного распределения на внешней поверхности частиц GO без существенного внедрения между углеродными слоями (по данным РФА). Наименьшая активность Ag-CeO_2/GO_NaOH (k = 0,89 мин$^{-1}$) может быть связана с формированием

крупных частиц Ag (~30 нм, согласно данным РФА) с малой активной поверхностью, что и ведет к снижению каталитической активности.

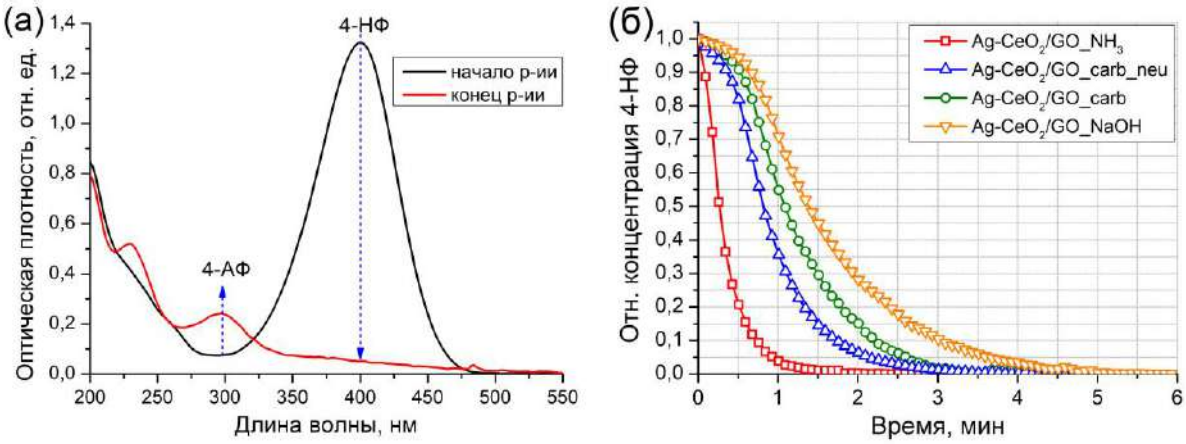


Рис. 1. Изменение УФ-видимого спектра поглощения рабочего раствора (а) и кинетические кривые реакции восстановления 4-нитрофенола образцами Ag-CeO_2/GO (б)

Таким образом, показано влияние природы осадителя на формирование активной поверхности катализаторов Ag-CeO_2/GO. Для получения наиболее активных образцов осадитель должен быть достаточно осно́вным, чтобы осуществить полноту осаждения предшественников активных компонентов и способствовать их взаимодействию, и в то же время не приводил бы к излишнему укрупнению частиц и, как следствие, уменьшению активной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного здания Минобрнауки (проект № FSWM-2020-007).

Литература

1. M. V. Grabchenko, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, V. La Parola, L. F. Liotta, O. V. Vodyankina, *Appl. Catal. B* 2020, **260**, 118148.
2. N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, Y. V. Larichev, G. V. Mamontov, *Mater. Today Chem.* 2021, **21**, 100530.
3. M. V. Chernykh, N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov, *Kinet. Catal.* 2020, **61**, 794.
4. A. Taratayko, Yu. Larichev, V. Zaikovskii, N. Mikheeva, G. Mamontov, *Catal. Today* 2021, **375**, 576.
5. A. Taratayko, E. Kolobova, G. Mamontov, *Catalysts* 2022, **12**, 1393.
6. Y. Wang, C. Lu, Z. Yin, *Mater. Lett.* 2020, **270**, 127723.
7. Z. Ji, X. Shen, J. Yang, G. Zhu, K. Chen, *Appl. Catal. B* 2014, **144**, 454.
8. C. Mardani, M. Y. Rizal, R. Saleh, A. Taufik, S. Yin, *Appl. Surf. Sci.* 2020, **530**, 147297.
9. W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, **80**, 1339.

ДИСПЕРСНЫЕ Co И Ni *IN-SITU* КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н., Сергеев Н.С.

ИХН СО РАН, 634055, пр-т Академический, 4, г. Томск, Россия

Классические технологии переработки традиционного углеводородного сырья неэффективны по отношению к тяжелым нефтям из-за высокого содержания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Агрегаты смол и асфальтенов, растворенные в нефти, удерживаются вместе за счет слабых межмолекулярных взаимодействий, что обеспечивает стабильность коллоидной системы. Изменение баланса между САВ в процессе конверсии тяжелой нефти сопровождается коагуляцией асфальтенов. Это приводит к образованию отложений на катализаторах и нефтеперерабатывающем оборудовании, что снижает срок их эксплуатации. По этой причине переработка тяжелого углеводородного сырья в процессе гидрокрекинга, где катализаторы чувствительны к высокой концентрации S, N и микроэлементов, является экономически невыгодной. Следовательно, для переработки тяжелой нефти необходимо разработать эффективные катализаторы, основной задачей которых будет селективная конверсия асфальтенов и увеличение выхода светлых фракций [1].

Особый интерес вызывают каталитические системы на основе соединений никеля и кобальта [2,3]. В работах продемонстрирована эффективность использования наночастиц никеля и кобальта в процессе каталитического крекинга тяжелых нефтей с целью увеличения выхода светлых фракций. Однако, катализаторы на основе наночастиц, в частности Co и Ni, нестабильны и способны к агломерации, и как следствие снижению каталитической активности. Одним из способов решения этой проблемы является предварительное растворение предшественников катализаторов в полярных органических растворителях, например ацетон. В работе [3] показано, что растворение предшественника катализатора приводит не только к увеличению выхода целевых продуктов, но и снижению выхода нефтяного кокса. Присутствие в реакционной среде органического полярного растворителя способно равномерно распределить катализатор и менять реологические свойства нефти, снижая межфазное натяжение.

Вследствие чего изучение влияния прекурсоров каталитических систем, предварительно растворенных в ацетоне, на состав продуктов каталитического крекинга тяжелых нефтей является актуальной проблемой. Таким образом, предметом исследования данной статьи является изучение влияния $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ и их смесей, растворенных в ацетоне, на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти.

Объектом исследования была выбрана тяжелая сырая нефть Зюзеевского месторождения, основные физико-химические характеристики которой представлены в таблице 1. Крекинг тяжелой нефти проводили по методике, описанной в работе [3]. В качестве прекурсора катализатора использовали $Ni(NO_3)_2{*}6H_2O$ (Ni) и $Co(NO_3)_2{*}6H_2O$ (Co) высокого качества ООО «Реахим» (Россия). Растворение прекурсора проводилось в ацетоне (Ac) (ОАО «Вектон», Россия).

Согласно данным анализа вещественного состава установлено, растворение смеси NiCo в ацетоне сопровождается деструкцией 45,0 % отн. высокомолекулярных компонентов нефти с увеличением выхода углеводородов до 73,5 % мас. (таблица 1). Присутствие ацетона в системе препятствует конденсации молекул асфальтенов, что

сопровождается снижением выхода нефтяного кокса в 2,5 раза по сравнению с NiCo. Выход светлых фракций увеличивается до 66,9 % мас. при крекинге в присутствии NiCoAc, главным образом за счет деструкции компонентов выкипающих выше 360 °C, содержание которых снизилось в 2,9 раз по сравнению с исходной нефтью. Конверсия фракций, выкипающих выше 360 °C, протекает селективно с образованием дизельной и бензиновой фракций, соотношение которых снизилось до 1,4, что характерно для Ni-содержащих катализаторов.

Таблица 1. Влияние каталитических добавок на состав продуктов крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения

Параметр	Исходная нефть	Эксперимент			
		Крекинг	NiCo	NiCoAc	Ac
Количество катализатора		0	1	0,65	0.00
Выход, % мас.					
Газ		5	10,7	7,6	4,3
- серосодержащие		0,64	1,40	1,89	1,18
Продукты уплотнения,		3,4	4,0	1,6	2,2
- сера		0,14	0,57	0,12	0,15
Жидкость	100	91,6	85,3	90,8	93,5
-углеводороды	68,1	74,7	74,7	73,5	70,2
-смолы	21,5	11,0	11,0	11,6	17,6
-асфальтены	10,4	5,9	5,9	5,7	5,7
Физико-химические свойства жидких продуктов					
Вязкость 20 °C, мм^2/с	743	311	212	138	521
Содержание серы, % мас.	4,53	3,75	2,56	2,52	3,20
НК-200 °C	13,5	22,0	17,2	27,7	17,3
200-360 °C	17,3	28,6	37,6	39,2	31,2
360-500 °C	25,1	11,2	21,3	13,2	20,9
> 500 °C	44,1	29,8	9,2	10,7	24,1

Удаление серы в процессе крекинга с NiCoAc достигает 44,4 % отн. (таблица 1). Содержание серы в коксе составляет 0,12 % мас., что связано с присутствием ацетона в системе, который замедляет конденсацию высокомолекулярных компонентов нефти.

Таким образом, установлено, что крекинг в присутствии смеси NiCoAc сопровождается появлением синергического эффекта, при котором Ni-частицы ускоряет деструкцию смолисто-асфальтеновых компонентов, а Co-частицы подавляет процессы конденсации асфальтенов. Присутствие ацетона в системе позволяет равномерно распределить катализатор в системе, что позволяет снизить количество вводимого катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005)

Литература

1. M. Rana, J. Ancheyta, J. Ramirez, Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua 2007, 121-190.
2. P. Yeletsky, O. Zaikina, G. Sosnin, R. Kukushkin, V. Yakovlev, Fuel Processing Technology 2020, **199**, 106239.
3. Kh. Urazov, N. Sviridenko, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2021, **127**, 151-156.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА РОДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Урлуков А.С.[1,2], *Усков С.И.*[1], *Потемкин Д.И.*[1], *Снытников П.В.*[1]

[1]*ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*
[2]*НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*

В настоящее время одним из наиболее перспективных способов эффективной утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) является его использование непосредственно на месторождении для выработки электроэнергии и тепла на электростанциях малой мощности для обеспечения нужд месторождения и/или снабжения ближайших населенных пунктов [1]. Однако использование исходного ПНГ в качестве топлива проблематично, так как он имеет высокое содержание C_{2+}-углеводородов, переменный состав и низкое метановое число. Для решения этой проблемы предлагается использовать низкотемпературную паровую конверсию (НТПК) C_{2+}-углеводородов, входящих в состав ПНГ, с преимущественным образованием метано-водородных смесей [2]. В данной работе были исследованы свойства высокодисперсных Rh-катализаторов, нанесенных на различные носители, в НТПК модельных смесей ПНГ, содержащих пропан в избытке метана.

Ряд Rh-катализаторов был приготовлен методом сорбционно-гидролитического осаждения [3]. Основная идея этого метода заключается в получении раствора «соль благородного металла + щелочной агент», метастабильного при заданных условиях (температура, концентрация) по отношению к осаждению гомогенного гидроксида металла. Это связано с кинетической инертностью хлоридных металлокомплексов родия к гидролизу при комнатной температуре. Поскольку поверхность носителя ускоряет гетерогенное зародышеобразование и рост частиц гидроксида металла, добавление носителя в смесь реагентов инициирует гидролиз, что приводит к равномерному осаждению металлов на поверхности носителя. В качестве носителей использовали $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, $Ce_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,05}La_{0,05}O_2$, γ-Al_2O_3, TiO_2.

Свойства полученных катализаторов исследовали в НТПК модельных смесей ПНГ при температурах 200-400 °C и скорости потока реагентов 2500 мл/($г_{кат}$·ч). Катализаторы были стабильны и обеспечивали полную конверсию C_{2+}-углеводородов в CH_4, CO_2 и H_2 при T = 320-350 °C. Помимо этого, для катализатора $Rh/Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O_2$ был исследован нежелательный процесс зауглероживания в реакции паровой конверсии C_{2+}- алканов. Путем варьирования температуры и мольного отношения пар:углерод были определены критические условия образования углерода в ходе реакции. Кроме того, при конверсии пропана и более тяжелых алканов на Rh-катализаторах в области низких температур (200-300 °C) увеличивается концентрация этана (рис. 1) в реакционной смеси. Этан образуется в результате параллельной реакции гидрогенолиза пропана. Этан имеет более высокую теплотворную способность, чем метан, и может компенсировать негативное влияние разбавления углекислым газом и водородом на характеристики топливной смеси. Это уникальное свойство Rh-катализаторов позволяет получать газообразные смеси, содержащие определенное количество этана, в реакциях паровой конверсии, что в свою очередь полезно для варьирования свойств (низшей теплотворной способности, числа Воббе, метанового числа) получаемых топливных смесей.

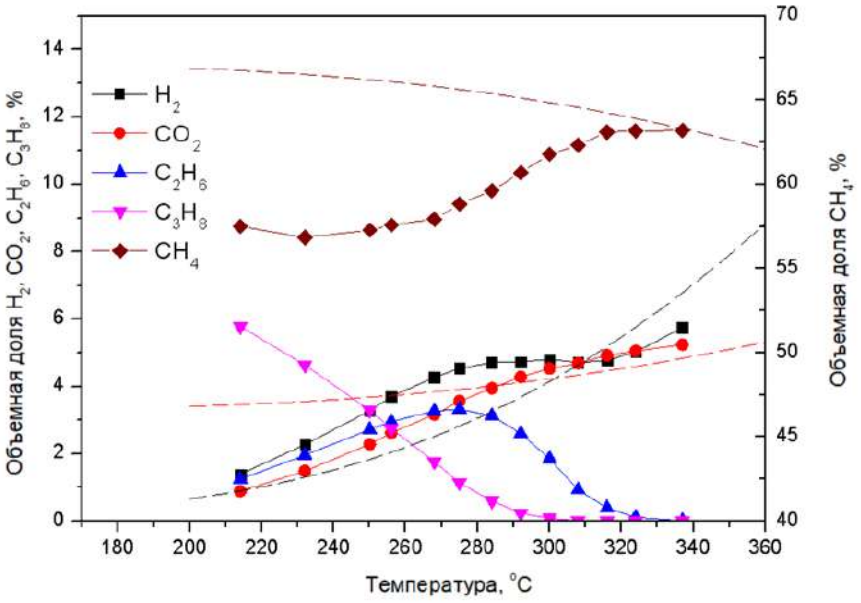


Рис. 1. Зависимость объемных долей (об. %) продуктов паровой конверсии пропан-метановой смеси на выходе из реактора от температуры на 1 вес. % $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$.
Состав исходной смеси: 54.6 об. % CH_4, 7.0 об. % C_3H_8, 38.5 об. % H_2O.
Условия: 1 атм, GHSV = 2500 мл·гкат$^{-1}$·ч$^{-1}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-00122.

Литература

1. S.I. Uskov, D.I. Potemkin, A.B. Shigarov, P.V. Snytnikov, V.A. Kirillov, V.A. Sobyanin, *Chemical Engineering Journal* 2019, **368**, 533.
2. M.M. Zyryanova, P.V. Snytnikov, A.B. Shigarov, V.D. Belyaev, V.A. Kirillov, V.A. Sobyanin, *Fuel* 2014, **135**, 76.
3. T.B. Shoynkhorova, P.A. Simonov, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.D. Belyaev, A.V. Ishchenko, D.A. Svintsitskiy, V.A. Sobyanin, *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, **237**, 237.

НАНЕСЕННЫЕ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ ВОЛЬФРАМАТЦИРКОНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕПТАНА

Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Казанцев К.В., Лавренов А.В.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Процесс изомеризации алкановых углеводородов является одним из основных процессов получения экологически чистых компонентов бензинов, не содержащих ароматических и олефиновых углеводородов, а также серы, которые ограничиваются требованиями технического регламента Таможенного союза [1]. Помимо реализованного в промышленном масштабе процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, на текущий момент развивается отдельное направление изомеризации – переработка более тяжелой гептановой фракции.

Среди различных каталитических систем, применяемых в качестве катализаторов изомеризации гептана, наиболее эффективными являются катализаторы на основе модифицированного вольфрамат-анионами диоксида циркония массивного типа [2, 3]. Использование оксида алюминия в качестве пористого носителя для приготовления нанесенных вольфраматциркониевых катализаторов позволит существенно увеличить их удельную поверхность при сокращении доли вводимого дорогостоящего активного компонента (WO_3-ZrO_2, сокращенно WZ) в 2-3 раза. Кроме того, использование оксида алюминия в качестве пористой матрицы позволит повысить термическую стабильность и прочность получаемых катализаторов, что особенно важно при их промышленной эксплуатации.

Для приготовления Pd-содержащих нанесенных WO_3-ZrO_2 катализаторов были использованы оксиды алюминия двух типов – формованного в виде экструдата (E) и шарика (S) производства компании Sasol. Условия приготовления катализаторов были выбраны на основе ранее проведенных нами исследований [3]: было установлено, что оптимальным содержанием оксида вольфрама в катализаторах является 25 мас.%, температура прокаливания WO_3-ZrO_2 – 950°C. Нанесение активного компонента на носитель осуществляли методом пропитки, с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием при 950°C в течение 2 ч. Палладий в катализаторы вводили из раствора H_2PdCl_4 из расчета получения в готовом катализаторе 0,3 мас.% Pd с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием в токе воздуха при 450°C в течение 1 ч. Номенклатура и удельная поверхность исходных носителей и готовых катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции азота представлены в таблице 1.

Таблица 1. Номенклатура и удельная поверхность исходных носителей и нанесенных 0,3%Pd/WZ/Al_2O_3 катализаторов

Носитель	$T_{пр.}$, °C	$S_{БЭТ}$, м^2/г	Катализатор	$T_{пр.}$, °C	$S_{БЭТ}$, м^2/г
E-950	950	115	Pd/WZ/E-950	950	82
E-1100	1100	76	Pd/WZ/E-1100	950	59
S-950	950	134	Pd/WZ/S-950	950	79
S-1100	1100	35	Pd/WZ/S-1100	950	12

Из таблицы 1 видно, что при внесении в оксид алюминия активного компонента – вольфраматсодержащего диоксида циркония, наблюдается снижение удельной поверхности исходного носителя за счет внесения и заполнения пор носителя активным компонентом.

Нанесенные вольфраматциркониевые катализаторы 0,3%Pd/WZ/Al_2O_3 были испытаны в реакции изомеризации гептана при следующих условиях: температура – 240-340°С, давление – 1,5 МПа, мольное отношение водород/гептан – 3, объемная скорость подачи сырья – 1 $ч^{-1}$. Основные показатели реакции представлены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели реакции изомеризации гептана в присутствии нанесенных 0,3%Pd/WZ/Al_2O_3 катализаторов

Катализатор	T, °C	X, %	S, %	Выход мас.%		
				изо-C_7	ДТМЗ	C_{5+}
Pd/25WZ/E-950	320	81,5	89,3	72,8	23,8	91,7
Pd/25WZ/E-1100	310	83,2	89,2	74,2	24,8	91,4
Pd/25WZ/S-950	320	80,4	84,9	68,3	21,8	88,4
Pd/25WZ/S-1100	290	81,4	85,6	69,7	23,4	88,8

Наиболее активным является образец, нанесенный на оксид алюминия в виде шарика, прокаленного при 1100°С – конверсия 81,4% достигается при 290°С, в то время как для остальных образцов конверсия на уровне 81,5-83,5% достигается при более высоких на 20-30°С температурах (таблица 2). При этом данный катализатор уступает по своей селективности, выходу изомеров и стабильного катализата образцу, приготовленному с использованием в качестве носителя оксида алюминия Е-1100.

Таким образом, в работе показано, что использование оксида алюминия в качестве пористой матрицы для распределения активного компонента катализаторов изомеризации гептана – вольфраматсодержащего диоксида циркония – является перспективным направлением исследований, которое позволит снизить стоимость получаемых катализаторов в 2-3 раза при обеспечении высоких показателей активности (степень конверсии гептана 80-85%) при селективности изомеризации 85-90%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Исследования физико-химических свойств катализаторов выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Авторы выражают благодарность Г.Г. Савельевой, Т.И. Гуляевой, И.В. Муромцеву за помощь в проведении исследований.

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011.
2. M. Khurshid, M. A. Al-Daous, H. Hattori, S. S. Al-Khattaf, *Appl. Catal. A Gen*. 2009, **362**, 75–81.
3. М. Д. Смоликов, В. А. Шкуренок, С. С. Яблокова, Д. И. Кирьянов, Е. А. Паукштис, Н. Н. Леонтьева, А. С. Белый, В. А. Дроздов, *Катализ в промышленности* 2016, **16**, 51–59.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛТИОФЕНА И ПИРРОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИНКОМ ЦЕОЛИТА ZSM-5

Юртаева А.С., Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Ковеза В.А.

ЦНХТ ИК СО РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия

Активное развитие использования автомобильного транспорта привело к росту потребления топлива, что в свою очередь приводит к загрязнению воздуха выбросами. Высокое содержание олефинов в бензине вызывает серьезные проблемы с выхлопными газами. Чтобы уменьшить содержание олефинов и одновременно сохранить октановое число бензина, олефины могут быть заменены ароматическими углеводородами, чтобы компенсировать потерю октанового числа при повышении качества бензина каталитического крекинга [1].

Присутствие соединений серы и азота в сырье крекинга снижает каталитическую активность катализатора, увеличивает коксообразование и влияет на качество получаемых продуктов [2-4].

Изменение типа кислотности катализатора влияет на направление превращения сероорганических соединений. В работах было показано [5], что кислотность по Бренстеду способствует алкилированию и полимеризации тиофеновых соединений. Наиболее оптимальным способом снижения содержания серы в крекинг-бензинах являются реакции переноса водорода с последующим крекингом производных тиофена с образованием сероводорода. Использование цеолита ZSM-5 (имеет высокую кислотность по Бренстеду) в составе катализатора крекинга увеличивает вклад алкилирования тиофеновых соединений и вторичного крекинга бензиновой фракции [6]. Превращение 2-метилтиофена представлено на рис. 1.

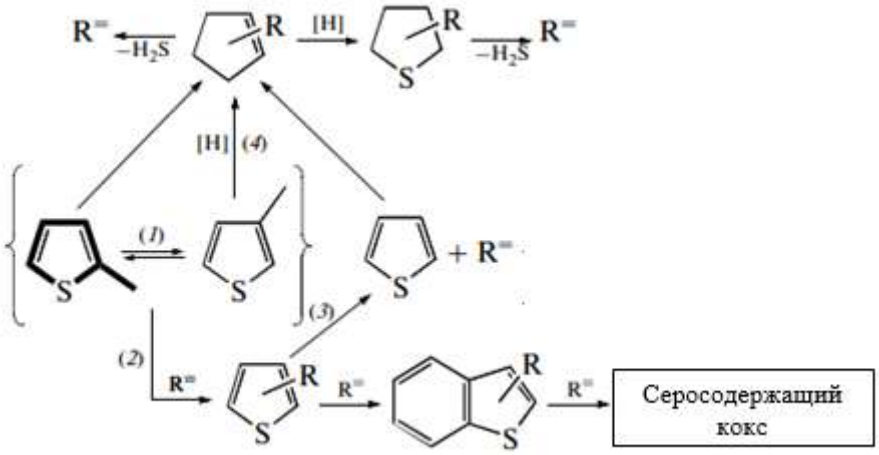


Рис. 1. Превращение 2-метилтиофена в условиях каталитического крекинга [6]

Модифицирование цеолита ZSM-5 цинком позволяет увеличить выход ароматических углеводородов в процессе крекинга. Метод загрузки металла оказывает

значительное влияние на каталитическую активность цеолита в составе катализатора крекинга [7].

Целью данной работы является исследование влияния сернистых (2-метилтиофен) и азотистых (пиррол) соединений в смеси с модельным углеводородом (циклогексаном) на распределение продуктов и каталитическую активность катализатора на основе цеолита ZSM-5, модифицированного цинком.

В данной работе изучено превращение циклогексана в смеси с 2-метилтиофеном (5000 ppm S) и пирролом (500 ppm N) на катализаторе, имеющем в составе модифицированный цинком цеолит ZSM-5. Цинк в количестве 0,75 мас. % вводили двумя способами – ионным обменом и пропиткой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

Литература

1. H. Long, F. Jin, G. Xiong, X. Wang, Micro. Meso. Materials 2014, **198**, 29
2. X. Chen, T. Li, L. Xin, Y. Yang, H. Shan, C. Yang, *Catal. Commun.* 2016, **74**, 95.
3. T.V. Bobkova, O.V. Potapenko, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, *Fuel Process. Technol.* 2018, **172**, 172.
4. H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008, **292**, 1.
5. B. Li, W. Guo, S. Yuan, J. Hu, J. Wang, H. Jiao, *Journal of Catalysis*, 2008, **253**, 212–220.
6. O.V. Potapenko, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, V.P. Talsi, V.A. Likholobov Appl. Catal. B: Env. 2012, **117**, 177.
7. А.С. Юртаева, О.В. Потапенко, Т.В. Бобкова, Т.И. Гуляева, Совр. Молек. Сита 2022, **2**, 52.

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА, ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ИЗОПАРАФИНОВЫЕ МАСЛА И СПИРТЫ

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П.

ЮРГПУ(НПИ), 346428, ул. Просвещения, 132, г. Новочеркасск, Ростовская обл., Россия

В последние десятилетия научный и практический интерес промышленных предприятий во всем мире направлен на усовершенствование методов переработки углеродсодержащего сырья (природный и попутный нефтяной газ, уголь, биомасса, тяжелые нефтяные остатки и др.) с целью создания альтернативных коммерческих технологий получения продуктов основного химического синтеза по технологии XTL. Данная технология дает возможность настроить вектор развития компаний по меняющиеся потребности рынка, а также требования к экологическим аспектам основных стадий производства продукции.

В ЮРГПУ(НПИ) для разработки таких технологий создана лаборатория «Катализаторы и технологии переработки углеродсодержащих материалов», основные исследования которой сосредоточены на разработке технологий получения синтетических углеводородов из различного сырья: природные газы (технология GTL), уголь (технология CTL), биомасса (технология BTL). Для проведения исследований имеется шесть каталитических установок, позволяющих исследовать образцы катализаторов объемом от 1 до 250 см^3 при давлении до 100 бар в двух и трёхфазных реакционных системах. Создан полноцикловой пилотный комплекс переработки природных газов в синтетические углеводороды. Комплекс включает все основные стадии процесса и позволяет проводить длительные исследования и нарабатывать продукты.

В настоящее время разработано два варианта технологии GTL: получение синтетических восков и изопарафиновых масел на их основе (Heavy GTL) и получение лёгкой синтетической нефти и высококачественных топлив (бензиновое, керосиновое, дизельное) на ее основе (Light GTL).

В настоящем докладе будут обобщены и представлены результаты исследований по получению высокооктанового бензина, арктического дизельного топлива, керосинового (реактивного) топлива, твердых углеводородов (церезин марки 100), изопарафиновых масел III+ группы из различного углеродсодержащего сырья; показаны перспективы промышленной реализации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ(НПИ).

Список организаций участников

1.	***ИК СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»*
2.	***Хэйлунцзянский университет, 150080, ул. Сюефу, 74, г. Харбин, Китайская народная республика***
3.	***НГУ, 630090, ул. Пирогова, 1, г. Новосибирск, Россия*** *Новосибирский государственный университет*
4.	***ЦНХТ ИК СО РАН (Омский филиал), 644040, ул. Нефтезаводская, 54, г. Омск, Россия*** *Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»*
5.	***ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, 630559, пр-т Никольский, 1, Наукоград Кольцово, Новосибирская область, Россия*** *Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ»)*
6.	***ТГУ, 634050, пр-т Ленина, 36, г. Томск, Россия*** *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»*
7.	***ИХН СО РАН, 634055, пр-т Академический, 4, г. Томск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук*
8.	***ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», 367000, ул. Магомеда Гаджиева, 43-а, г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет»*
9.	***Аналитический центр коллективного пользования Института Физики ДФИЦ РАН, 367000, ул. М. Гаджиева, 45, г. Махачкала, Россия***
10.	***ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, пр-т Мира, 55-А, г. Омск, Россия*** *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»*
11.	***ОмГТУ, 644050, пр-т Мира, 11, г. Омск, Россия*** *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный технический университет»*
12.	***ФИЦ ХФ РАН, 119991, ул. Косыгина, 4, г. Москва, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук*
13.	***ИПХЭТ СО РАН, 659322, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Алтайский край, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отдаления Российской академии наук*

14.	***ИХХТ СО РАН-обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50 стр.24, г. Красноярск, Россия*** *Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН))*
15.	***ИОХ РАН, 119991, Ленинский проспект, 47, г. Москва, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук*
16.	***ЮРГПУ (НПИ), 346428, ул. Просвещения, 132, г. Новочеркасск, Ростовская обл., Россия*** *Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.П. Платова»*
17.	***ИФПМ СО РАН, 634055, пр-т Академический, 2/4, г. Томск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук*
18.	***СФУ, 660041, пр-т Свободный, 79, г. Красноярск, Россия*** *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»*
19.	***НИОХ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 9, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук*
20.	***МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Ленинские горы, 1, стр.3, г. Москва, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»*
21.	***НГТУ, 630073, пр-т К. Маркса, 20, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»*
22.	***ИНХ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук*
23.	***ТвГУ, 170100, ул. Желябова, 33, г. Тверь, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»*
24.	***ТвГТУ, 170026, наб. Аф. Никитина, 22, г. Тверь, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет»*
25.	***ИХКГ СО РАН, 630090, ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук*
26.	***МТЦ СО РАН, 630090, ул. Институтская, 3А, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук*
27.	***РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская площадь, 9, г. Москва, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»*

28.	***ИФ СО РАН, 660036, ул. Академгородок, 50/38, г. Красноярск, Россия*** *Институт физики им. Л.В. Кипренского Сибирского отделения Российской академии наук-обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН*
29.	***СПбГУ, 199034, Университетская наб., 7-9, г. Санкт-Петербург, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»*
30.	***НИЯУ «МИФИ», 115409, Каширское шоссе, 31, г. Москва, Россия*** *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ»*
31.	***Университет ИТМО, 197101, Кронверкский пр., 49, лит. А, г. Санкт-Петербург, Россия*** *Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»*
32.	***СибГУ им. М.Ф. Решетнева, 660037, пр-т имени газеты «Красноярский рабочий», 31, г. Красноярск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева»*
33.	***ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, пр-т Советский, 18, г. Кемерово, Россия*** *Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук*
34.	***ИХБФМ СО РАН, 630090, пр-т академика Лаврентьева, 8, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук*
35.	***ФГБУ «НМИЦ ДГОИ им. Дмитрия Рогачева» Минздрава России, 117997, ул. Саморы Машела, 1, г. Москва, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальны медицинский исследовательский центр детской гематологии, онкологии и иммунологии имени Дмитрия Рогачева» Министерства здравоохранения Российской Федерации*
36.	***ИХТТМ СО РАН, 630090, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, Россия*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук*

Содержание

Пленарные лекции……. 8

Бухтияров А.В., Стахеев А.Ю., Бухтияров В.И.
ЭФФЕКТЫ АДСОРБЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ……...……. 9

Габриенко А.А., Арзуманов С.С., Степанов А.Г.
СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕТАЛЛ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ……..….. 11

Горбунов В.А., Ульянкина А.И., Мышлявцев А.В.
МОДЕЛИ САМОСБОРКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР……... 13

Каичев В.В.
IN SITU И OPERANDO ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ……. 14

Кузнецов В.Л.
КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ……... 15

Локтева Е.С., Глубина Е.В., Каплин И.Ю.
ТЕМПЛАТНЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ…… 17

Мартьянов О.Н., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Шалыгин А.С., Кожевников И.В., Чибиряев А.М.
РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕДОВЫХ МЕТОДОВ *IN SITU* ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ…… 19

Снытников П.В.
СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ……. 21

Таран О.П.
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РАСТЕНИЙ. ЛИГНИН ИЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗА?..... 23

Андреев И.А., Ратманова Н.К., Трушков И.В.
ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: РАСТВОРИТЕЛИ, КАТАЛИЗАТОРЫ, РЕАГЕНТЫ……... 25

Черепанова С.В., Леонтьева Н.Н.
НАНОДОМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ……... 26

Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Лавренов А.В.
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИИ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ…….. 28

Яшник С.А.
СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К УЛУЧШЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ…… 30

Секция 1. – Методы исследования функциональных материалов…….. 32

Беспалов Д.В., Голованова О.А.
РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ И ИК-СПЕКТРА ГЛУТАМАТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ……...…… 33

Бородаевский М.М., Дубинин Ю.В., Елецкий П.М., Яковлев В.А.
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОБРАЗЦАХ БИОЧАРА…….. 35

Гаджимурадов С.Г., Максумова А.М., Сулейманов С.И., Абдулагатов И.М.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ β-КРИСТОБАЛИТА……. 36

Гренев И.В., Гаврилов В.Ю.
ВЛИЯНИЕ МОДУЛЯ Si/Al НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ ZSM-5……. 38

Грудин К.Е., Терехова Е.Н., Бельская О.Б.
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕДНО-АЛЮМИНИЕВЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ……. 40

Делягина М.С., Корниенко Н.В., Седанова А.В.
АДСОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ НА УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ…….. 42

Евсин Д.В., Прудников П.В., Мамонова М.В., Борзилов В.О.
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КИРАЛЬНЫХ ГЕЛИМАГНИТНЫХ СТРУКТУР…… 44

Ейхлер А.В., Прудников П.В
ДИНАМИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАГНИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР……. 45

Жирнова А.С., Саланов А.Н.
ПРИМЕНЕНИЕ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ Pt-Pd-Rh-Ru СЕТОК, ИНИЦИИРОВАННОЙ ОКИСЛЕНИЕМ АММИАКА……. 46

Квасова Е.С., Габриенко А.А., Степанов А.Г.
КОРРЕЛЯЦИЯ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЯ СВЯЗИ C=C И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ АЛКЕНОВ C_2–C_4 НА Zn-СОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5…..… 48

Корусенко П.М., Верещагин А.А., Катин К.П., Левин О.В., Сивков Д.В., Петрова О.В., Князев Е.В., Виноградов А.С.
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА [Cu(SALEN)] ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И DFT РАСЧЕТОВ…….. 50

Крестьянинова В.С., Сайко А.В., Надеина К.А., Климов О.В.
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ТЕРМОЛИЗНОГО МАСЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ…….. 52

Криволапенко П.К., Тугульдурова В.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЛАНТОИНА МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*…….. 54

Герк С.А., Кривощекова А. И., Голованова О.А.
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТ-ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА…… 56

Лащинская З.Н., Габриенко А.А., Степанов А.Г.
МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА ЦЕОЛИТЕ Cu/ZSM-5 ПО ДАННЫМ ЯМР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ……. 58

Маколкин Н.В., Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А.
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ…… 60

Марчук А.С., Цыбуля С.В., Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Стонкус О.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРОКАЛИВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА СОСТАВА $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$…….… 62

Михненко М.Д., Афонасенко Т.Н., Рогов В.А., Борисов В.А., Булавченко О.А.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СОСТАВА Ni-M-O ДЛЯ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ NH_3…..... 64

Мухачёва П.П., Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Кругляков В.Ю., Климов О.В., Носков А.С.
ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ МАСС ПСЕВДОБЕМИТА, НА СВОЙСТВА Al_2O_3-НОСИТЕЛЕЙ И $CoMoP/Al_2O_3$-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ……...…… 65

Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.
ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ Pd-Ag/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ РФЭС *IN SITU* В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO……..……. 67

Ревякин М.Е., Казаков М.О., Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С.
ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NiW КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА……..… 69

Кучеренко А.С., Саитова В.Д., Белопухов Е.А.
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА…… 71

Тимофеев К.Л., Морилов Д.П., Харламова Т.С., Водянкина О.В.
NH_2-МОДИФИЦИРОВАНИЕ Zr-UiO-66: ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА……. 73

Шеболтасов А.Г., Верниковская Н.В., Чумаченко В.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА В МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ ЩЕЛЕВОГО ТИПА……. 75

Юрпалова Д.В., Афонасенко Т.Н., Винокуров З.С., Просвирин И.П., Бухтияров А.В., Тренихин М.В., Шляпин Д.А.
МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА НА СВОЙСТВА НАНЕСЁННЫХ НА СИБУНИТ И ОКСИД АЛЮМИНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА……... 77

Секция 2. – Новые функциональные материалы……... 79

Акимов А.С., Жиров Н.А., Панин С.В., Акимов Ал.С
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА…….. 80

Афонникова С.Д., Попов А.А., Гилин Д.А., Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Ведягин А.А., Шубин Ю.В.
ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ И ВОДОРОД…….. 81

Бахвалова Е.С., Быков А.В., Никошвили Л.Ж.
ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ……. 83

Бородина О.А., Мозылева М.А., Елецкий П.М., Лебедева М.В.
АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ…… 85

Герус Ю.Ю., Бедило А.Ф., Ильина Е.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ…… 86

Гисматулина Ю.А., Кортусов А.Н., Будаева В.В.
ЦЕЛЛЮЛОЗА, ВЫДЕЛЕННАЯ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ ИЗ МИСКАНТУСА ГИГАНТСКОГО В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ, В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ……..... 88

Горкуша А.С., Павлова С.Н., Иванова Ю.А., Герасимов Е.Ю., Исупова Л.А., Цыбуля С.В.
УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ РЯДА $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$……... 90

Дмитрачков А.М., Нартова А.В., Квон Р.И., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И.
ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ВВЕДЕНИЕМ АЗОТА В СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ……..…. 92

Корчагина А.А., Будаева В.В., Золотухин В.Н.
НИТРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА ФОРТИС КАК ПРИМЕР ХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ……. 93

Леончук С.С., Фальчевская А.С., Виноградов В.В.
СПЛАВ NaK-78 КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ…… 95

Любкина Е.Ю., Шувалов В.Ю., Фисюк А.С.
СИНТЕЗ, АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-АМИНОПИРАЗОЛО[3,4-*B*]ПИРИДИН-6-ОНОВ……... 97

Люлюкин А.П., Дубинин Ю.В., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А.
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ γ-Al_2O_3 ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСТАНОВКАХ ПО СЖИГАНИЮ ОТХОДОВ……... 98

Минзагирова А.М., Борисова Ю.Ю., Галиханов М.Ф., Якубов М.Р., Борисов Д.Н.
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСФАЛЬТЕНОВ…….. 100

Попов А.А., Варыгин А.Д., Бауман Ю.И., Афонникова С.Д., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Мишаков И.В.
ПОРИСТЫЕ СПЛАВЫ Ni-Pt КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И КОМПОЗИТОВ…… 102

Потылицына А.Р., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Нецкина О.В., Озерова А.М., Липатникова И.Л., Тайбан Е.С., Ведягин А.А.
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ……... 104

Путаненко П.К., Дорофеева Н.В., Харламова Т.С., Грабченко М.В., Водянкина О.В.
МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ $LaCeO_X$ …… 106

Самсоненко А.Л., Костюченко А.С., Фисюк А.С.
СИНТЕЗ 4*H*-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛОВ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА…….. 108

Свинцицкий Д.А., Соковиков Н.А., Метальникова В.М., Черепанова С.В., Славинская Е.М. Боронин А.И.
НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ДЕЛАФОССИТ ИЛИ КРЕДНЕРИТ……. 110

Сегида О.О., Павельев С.А., Дворецкий А., Фёдорова У.В., Терентьев А.О.
СЕЛЕКТИВНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВИНИЛАЗИДОВ... 112

Соловьева М.И., Селищев Д.С., Журавлев Е.С., Степанов Г.А., Рихтер В.А., Козлов Д.В.
ФОТОАКТИВНЫЕ САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ И НЕПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ……... 113

Ульянкин Е.Б., Костюченко А.С., Фисюк А.С.
ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[1,2-*C*][1,2,5]ТИАДИАЗОЛОВ И БЕНЗО[1,2-*D*][1,2,3]ТРИАЗОЛОВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ С ДВУМЯ ТИАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ…….. 115

Харина С.Н., Беспалко Ю.Н., Еремеев Н.Ф., Кригер Т.А., Симонов М.Н., Садыков В.А.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН С СЕЛЕКТИВНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ…… 117

Цыганова А.А., Голованова О.А.
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ……... 119

Черпакова А. В., Грекова А.Д.
КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЛИТИЯ И ВЫСОКОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ СИСТЕМ ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛА… 121

Шацаускас А.Л., Кирносов С.А., Железнова Т.Ю., Фисюк А.С.
СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ *N*-(4-арил)-*N*'-(2-оксо-4-фенил-1,2-дигидропиридин-3-ил)тиомочевин……. 123

Шешковас А.Ж., Веселовская Ж.В., Рогов В.А., Козлов Д.В.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ХЕМОСОРБЕНТАМИ CO_2 В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА…… 124

Шивцов Д.М., Ильина Е.В., Матейшина Ю.Г
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $NaNO_2$ И АЭРОГЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ…… 126

Секция 3. – Экологический катализ, фотокатализ и катализ для альтернативной энергетики……. 128

Беликов Ю.А., Тютерева Ю.Е., Снытникова О.А., Поздняков И.П.
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ •ОН ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe^{3+}…….. 129

Гисматулина Ю.А.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ…… 131

Голубков В.А., Зайцева Ю.Н., Маляр Ю.Н., Таран О.П.
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА С ТВЁРДЫМИ КИСЛОТНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ…… 133

Грабченко М.В., Харламова Т.С., Савенко Д.Ю., Greca E. La, Pantaleo G., Кибис Л.С., Стонкус О.А., Водянкина О.В., Liotta L.F.
СЕРЕБРЯНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ CeO_2 и MnO_2, ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА…….. 135

Дубровина В.Н., Ветрова М.А., Кулебякина А.И., Иванцова Н.А.
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА С ГРАФИТОПОДОБНЫМ НИТРИДОМ УГЛЕРОДА... 137

Зосько Н.А., Кенова Т.А., Александровский А.С., Таран О.П.
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА АКТИВАЦИИ АНОДНЫХ НАНОТРУБЧАТЫХ ПЛЁНОК TiO_2 НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ…… 139

Ионин В.А., Сычев В.В., Таран О.П.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ КОНВЕРСИИ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОН В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНОГО ZrO_2/SBA-15 КАТАЛИЗИТОРА…… 141

Исакова К.А., Тугульдурова В.П.
ВЛИЯНИЕ $_{P}$H СРЕДЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛА……... 143

Кобзарь Е.О., Степанова Л.Н., Леонтьева Н.Н., Василевич А.В., Мироненко Р.М., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Лавренов А.В.
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Cu(Co, Mg)-СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА…… 145

Ковалевская К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Яковлев В.А.
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Ni/(Ni+Mo) НА АКТИВНОСТЬ, СТАБИЛЬНОСТЬ И ВЫХОД ИЗО-АЛКАНОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ СМЕСИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА КАТАЛИЗАТОРАХ NiMo/ZSM-23……. 147

Коваленко Е.Н., Матус Е.В., Сухова О.Б., Ушаков В.А., Яшник С.А., Керженцев М.А.
КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ НА $LaNiO_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ: ЭФФЕКТ ПРОМОТИРОВАНИЯ……... 149

Кузнецова А.Д., Бадмаев С.Д., Снытников П.В., Собянин В.А.
НАНЕСЕННЫЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ…….. 151

Лопатьева Е.Р., Крылов И.Б., Терентьев А.О.
ГЕТЕРО/ГОМОГЕННАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА $NHPI/TiO_2$ КАК ЗЕЛЕНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА……. 153

Мальцев Г.И., Докучиц Е.В., Минюкова Т.П.
ПРОМОТИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2 В УГЛЕВОДОРОДЫ И ОЛЕФИНЫ……. 155

Мальцева Н.В., МосеенковС.И., Лебедева М.В., Козлов Д.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СОСТАВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ДО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА……. 156

Мариковская С.М., Максимук Н.В.
Zr-ЗАМЕЩЕННЫЙ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТ КАК МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ АКТИВАЦИИ H_2O_2……..…... 158

Мирошникова А.В., Ли Сяоминь, Кузнецов Б.Н., Таран О.П.
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ В ЖИДКИЕ БИОТОПЛИВА И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ПРОДУКТЫ……... 159

Морилов Д.П., Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Водянкина О.В.
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $PdAu/ZrO_2$ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА…… 160

Муянов К.Д., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА……..... 162

Никулина И.Е., Потемкин Д.И., Деревщиков В.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИТРАТА НАТРИЯ НА СВОЙСТВА ОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДОРОДА…….. 164

Попов А.А., Голубков В.А., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТРАВЯНИСТОГО СЫРЬЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В ВАНИЛИН И КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА В ГЛЮКОЗУ…… 166

Реутова О.А., Фахрутдинова Е.Д., Малий Л.В., Харламова Т.С., Светличный В.А., Водянкина О.В.
ВЛИЯНИЕ ДОПАНТА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТЕМНОГО TiO_2 В РЕАКЦИИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА…… 168

Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ…….. 170

Сидоренко Н.Д., Козлова Е.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТАВ ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ g-C_3N_4 С НАНЕСЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ Pt И Ir…… 171

Соковиков Н.А., Свинцицкий Д.А., Славинская Е.М., Черепанова С.В., Боронин А.И.
КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО ОКСИДА Ag_2CuMnO_4 ДЛЯ ВЛАЖНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ…….….. 172

Сульман А.М., Балакшина Д.В., Филатова А.Е., Гребенникова О.В., Михайлов С.П., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ БИОМАССЫ…… 174

Федорова В.Е., Беспалко Ю.Н., Смаль Е.А., Валеев К.Р., Хассан А., Симонов М.Н.
УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В РЕЖИМЕ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ НА НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ……... 176

Харченко Н.А., Пахарукова В.П., Горлова А.М., Стонкус О.А., Сараев А.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И.
СТРУКТУРНАЯ ДИАГНОСТИКА РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ $Ru/Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА…… 178

Черепанова К.С., Медведева Т.Б., Жужгов А.В., Громов Н.В., Пармон В.Н.
ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ БИОМАССЫ МИСКАНТУСА В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ И РАСТВОРИМЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ……..……. 180

Черенков И.А., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н., Громов Н.В., Пармон В.Н.
ПОЛУЧЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИМЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Mo-V-P ГПК……...……. 182

Черных М.В., Савельева А.С., Мамонтов Г.В.
КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА НА ОСНОВЕ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ…….. 184

Секция 4. – Каталитические процессы переработки углеводородного сырья… 186

Гуань Пэн, Микенас Т.Б., Мацько М.А., Захаров В.А.
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЙ- МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ: ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМОГО БИМОДАЛЬНОГО ПЭ…… 187

Акимов Ал.С., Жиров Н.А., Акимов А.С.
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА MoW-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ АКТИВНОЙ ФАЗЫ НА СВОЙСТВА И АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ…… 188

Балбенко Т.Н., Терехова Е.Н., Бельская О.Б.
НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ…… 189

Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., Юртаева А.С., Ковеза В.А.
РОЛЬ ОКСИДА ВАНАДИЯ В ДОБАВКАХ К КАТАЛИЗАТОРУ КРЕКИНГА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ СЕРЫ В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ…. 191

Васютин П.Р., Синев М.Ю., Гордиенко Ю.А., Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д.
СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАБОТКИ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ……..……. 193

Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Будуква С.В., Мухачева П.П., Герасимов Е.Ю., Пахарукова В.П., Просвирин И.П., Ларина Т.В., Климов О.В., Носков А.С.
ВЫБОР СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МАССИВНЫХ Ni-Mo-W КАТАЛИЗАТОРОВ……. 195

Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н.
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЛЕФИНОВ ИЗ ПРОПАНА НА Mg-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ……. 197

Горбунов В.С.
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРОКСИДНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ И ДЕАЗОТИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА И АНИОНА…….. 199

Горбунова А.С., Соболев В.И.
СМЕШАННЫЙ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЙ-ТЕЛЛУР-НИОБИЕВЫЙ ОКСИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР С МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ПРАЗЕОДИМА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА……. 200

Городнова А.В., Каплин И.Ю., Голубина Е.В.
ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ CeO_2 НА АКТИВНОСТЬ Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНА 202

Золотухина А.И., Мамонтов Г.В.
ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА С БИПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА……. 204

Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е.
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ ПРИ СРЕДНЕМ ДАВЛЕНИИ НА МОНО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ…….. 206

Каплин И.Ю., Городнова А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В.
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CrOx-ZrSiOy В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНА…… 208

Ковеза В.А., Юртаева А.С., Потапенко О.В., Лавренов А.В
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ФОСФОРОМ И ЦИНКОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ…… 210

Ковчунов Д.А., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ…… 211

Корешкова Д.А., Симакова И.Л.
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЦИТРАЛЯ В ЦЕННЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СПИРТЫ…… 213

Кузнецова И.О., Ушаков В.А., Яшник С.А., Капишников А.В., Стонкус О.А., Матус Е.В.
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА $Ni/Ce_{1-x}Al_xO_y$ КАТАЛИЗАТОРОВ……. 215

Курманова М.Д., Курманбаева К.А., Торбина В.В., Водянкина О.В.
СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА ДО МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Bi-Pd@UiO-66-HSO_3..... 217

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ…….…… 219

Папета О.П., Телегин Д.В., Новикова И.А., Тимохина М.А., Яковенко Р.Е.
ГИБРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ТОПЛИВНОГО РЯДА ИЗ CO И H_2 ……... 221

Руденко П.В., Бауман Ю.И., Попов А.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТЕКСТУРНОГО ПРОМОТОРА НА АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТ-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ... 223

Сайбулина Э.Р., Мироненко Р.М.
Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА…… 225

Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Акимов А.С., Певнева Г.С.
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА……. 226

Степачёва А.А., Маркова М.Е., Манаенков О.В., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ НАНЕСЕНИЕ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ.. 228

Сумина А.А., Селищева С.А., Ермаков Д.Ю., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Яковлев В.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЦЕНТНЫХ NiCu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ФУРФУРОЛА…… 230

Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ Ag И CeO_2 НА ОКСИД ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ Ag-CeO_2/GO……. 232

Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н., Сергеев Н.С.
ДИСПЕРСНЫЕ Co И Ni *IN-SITU* КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ……... 234

Урлуков А.С., Усков С.И., Потемкин Д.И., Снытников П.В.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА РОДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ……. 236

Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Казанцев К.В., Лавренов А.В.
НАНЕСЕННЫЕ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ ВОЛЬФРАМАТЦИРКОНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕПТАНА……. 238

Юртаева А.С., Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Ковеза В.А.
ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛТИОФЕНА И ПИРРОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИНКОМ ЦЕОЛИТА ZSM-5……. 240

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П.
ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА, ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ИЗОПАРАФИНОВЫЕ МАСЛА И СПИРТЫ…… 242

Список организаций…….. 243
Содержание…….. 246

Научное издание

«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»

Тезисы докладов VII Всероссийской молодёжной школы-конференции

Под редакцией: д.х.н. А.В. Лавренова, к.х.н. А.В. Сырьевой, к.х.н. Д.В. Юрпаловой

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке.
Ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами.

Составитель: А.В. Сырьева, Д.В. Юрпалова, М.А. Клюса

Компьютерная обработка: М.А. Клюса

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: 57 Мб. Подписано к размещению 15.05.2023.
Адрес размещения:
https://catalysis.ru/block/index.php?ID=1&SECTION_ID=2686
Системные требования: i486; Adobe Reader (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-49-7