



Сочи, Россия

3-6 октября 2024

Научно-технологический симпозиум
"ГИДРОПРОЦЕССЫ В КАТАЛИЗЕ"

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

2024

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
Новосибирский государственный университет
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук

V Научно-технологический симпозиум
«Гидропроцессы в катализе»
3–6 октября 2024
Сочи

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Новосибирск – 2024

УДК 544.47 + 662.769.2
ББК 24.544 + 35.115 + 24.120.11
Г464

Г464 «Гидропроцессы в катализе»

V Научно-технологический симпозиум, Сборник тезисов
(3 – 6 октября 2024 г., Сочи, Россия) [Электронный ресурс] / под
редакцией член-корр. РАН А.С. Носкова, член-корр. РАН А.Л. Максимова,
д.т.н. А.Н. Загоруйко, к.х.н. О.В. Климова
– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2024.
– ISBN 978-5-906376-57-2
– URL: [https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2024/
HydroCat-2024_Book_of_Abstracts.pdf](https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2024/HydroCat-2024_Book_of_Abstracts.pdf)

В надзаг.:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
- Новосибирский государственный университет
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук

Сборник включает тезисы пленарных и ключевых лекций, устных, стендовых
и заочных докладов. Основные темы научной программы симпозиума:

- Фундаментальные основы каталитических гидропроцессов
- Катализаторы и процессы гидропереработки ископаемого, альтернативного и
возобновляемого сырья
- Методы синтеза, производства и контроля катализаторов гидропроцессов
- Перспективные катализаторы для процессов гидрирования и дегидрирования
- Математическое моделирование и цифровые технологии в гидропроцессах
- Аналитические методы контроля сырья и продуктов гидропроцессов
- Каталитические процессы в газопереработке и газохимии

В программу симпозиума включены:

Круглый стол «Катализ в нефте- и газохимии: современные тренды»
Школа молодых ученых по гидропроцессам в катализе

УДК 544.47 + 662.769.2
ББК 24.544 + 35.115 + 24.120.11

ISBN 978-5-906376-57-2

© Институт катализа СО РАН, 2024

Организаторы симпозиума:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
- Новосибирский государственный университет
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук



Партнёр симпозиума:

ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург



Симпозиум является сателлитным мероприятием
XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии



Экспертный совет:

Председатель

академик РАН, д.х.н. Валентин Николаевич Пармон

вице-президент РАН, председатель СО РАН, научный руководитель ИК СО РАН,
Новосибирск

Профессор Хорхе Анчейта

Национальный политехнический институт Мексики, Мехико, Мексика

д.т.н. Андрей Николаевич Загоруйко

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.т.н. Елена Николаевна Ивашкина

Томский политехнический университет, Томск

к.х.н. Максим Олегович Казаков

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.т.н. Владимир Михайлович Капустин

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

д.т.н. Андрей Владимирович Клейменов

Департамент развития нефтепереработки и нефтехимии Дирекции нефтепереработки
ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург

к.х.н. Олег Владимирович Климов

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.х.н. Борис Николаевич Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

член-корр. РАН, д.х.н. Антон Львович Максимов

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

член-корр. РАН, д.т.н. Александр Степанович Носков

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.х.н. Виталий Рафаилович Флид

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва

д.х.н. Марк Вениаминович Цодиков

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

Председатели симпозиума

член-корр. РАН Александр Степанович Носков

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

член-корр. РАН Антон Львович Максимов

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

Программный комитет

Председатели

д.т.н. Андрей Николаевич Загоруйко, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Олег Владимирович Климов, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Ольга Борисовна Бельская, Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

д.х.н. Лев Григорьевич Брук, Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, Москва

к.т.н. Надежда Викторовна Верниковская, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Павел Петрович Дик, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Петр Михайлович Елецкий, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

д.т.н. Елена Николаевна Ивашкина, Томский политехнический университет, Томск

к.х.н. Максим Олегович Казаков, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Роман Геннадьевич Кукушкин, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Ксения Александровна Надеина, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Олег Валерьевич Потапенко, Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

д.х.н. Сергей Иванович Решетников, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.т.н. Виктор Анатольевич Чумаченко, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

к.х.н. Дмитрий Андреевич Шляпин, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Секретариат

Светлана Сергеевна Логунова, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Марина Сергеевна Суворова, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-4

ПЛ-1

**Process options to produce ultra-low sulfur diesel in low pressure catalytic
hydrotreating plants**

Ancheyta J.

Mexican Petroleum Institute, Mexico City, Mexico

Палладиевые катализаторы селективного гидрирования на основе наноструктурированных носителей

Лихолобов В.А.¹, Мироненко Р.М.², Бельская О.Б.²

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Россия

likholobov47@mail.ru

Нанесенные палладиевые катализаторы являются классическими катализаторами гидрирования и находят широкое применение в органическом синтезе душистых веществ, пестицидов, фармацевтических препаратов, красителей, производстве полупродуктов пластмасс и синтетических волокон, а их свойства и направления использования во многом определяются природой носителя. В докладе будут рассмотрены вопросы синтеза и исследования палладиевых катализаторов на основе некоторых ранее малоизученных в этой области катализа глобулярных углеродных и слоистых оксидных носителей с анализом влияния особенностей нанотекстуры и химии их поверхности, а также состава и условий получения катализаторов на свойства последних в практически важных реакциях гидрирования ароматических альдегидов, нитросоединений и других органических веществ.

При рассмотрении композиций Pd/C будет сделан акцент на использование в качестве носителя палладиевых частиц наноглобулярного углерода (НГУ) в его наиболее распространённой форме, имеющей название технический углерод [1, 2]. Отдельно будет рассмотрен непористый углеродный носитель со структурой пены, особенности строения которого позволяют осуществить процессы селективного гидрирования, требующие для повышения их эффективности малые времена контакта молекул гидрируемых соединений с палладиевыми центрами.

Если палладиевые катализаторы на оксидных носителях кислотного типа (в том числе анион-модифицированные оксиды, цеолиты) хорошо изучены и широко применяются в многочисленных органических реакциях (гидрирование, дегидрирование, окисление, кросс-сочетание), то свойства палладиевых катализаторов на носителях основного типа изучены в гораздо меньшей степени. В этом ряду заслуживают внимания катализаторы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) различного состава [2, 3]. В докладе на конкретных примерах будет показано, что варьирование анионообменных свойств MgAl-СДГ позволяет регулировать размер, морфологию, электронное состояние нанесенных частиц палладия, а также активность катализаторов Pd/MgAlO_x в реакциях селективного гидрирования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты FWUR-2024-0039, FWUR-2024-0032).

Литература:

[1] Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б. // Успехи химии. 2022. Т. 91. RCR5017; [2] Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 509. С. 41-60; [3] Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. С. 695-723.

ПЛ-3

Перспективы использования «одноатомных» PdM/Al₂O₃ (M = Ag, Au) «корочковых» катализаторов для очистки пиролизного этилена от следов ацетилена

Стахеев А.Ю., Машковский И.С.

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

Реакция селективного гидрирования ацетилена в этилен-ацетиленовой смеси лежит в основе важного промышленного процесса каталитической очистки пиролизного этилена от следов ацетилена для последующего получения полиэтилена. Ключевым параметром данной реакции является селективность по этилену. Традиционные Pd-нанесенные катализаторы, как правило, недостаточно селективны и одним из методов увеличения их селективности является использование биметаллических катализаторов, однако даже для таких катализаторов получение высокой селективности при высоких конверсиях ацетилена остается трудной задачей.

В последние годы активно развивается концепция одноатомных сплавных (single-atom alloy) катализаторов, селективность которых может существенно превышать селективность классических биметаллических аналогов [1-3]. Это достигается благодаря формированию на поверхности биметаллических наночастиц одноатомных активных центров (Pd), изолированных друг от друга атомами неактивного металла (Ag, Au, Cu), что обеспечивает идентичность адсорбционно-каталитических характеристик активных центров и увеличение селективности действия катализатора.

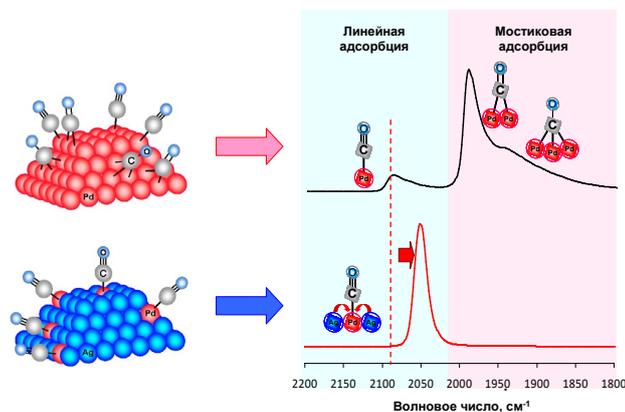


Рис. 1. Доказательство образования одноатомных центров методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO

В этой лекции мы рассмотрим процессы формирования системы одноатомных центров на поверхности биметаллических катализаторов селективного гидрирования, а также взаимосвязь структуры активных центров с их селективностью в гидрировании ацетиленовых углеводородов.

Исследование каталитических характеристик одноатомных сплавных катализаторов показывает, что они обладают существенно более высокой селективностью в

ПЛ-3

гидрировании алкиновых соединений до соответствующих алкенов в сравнении с традиционными катализаторами. Это объясняется более слабой адсорбцией образующегося в результате реакции олефина на одноатомных центрах, что облегчает его десорбцию и предотвращает дальнейшее гидрирование.

Основным типом промышленных катализаторов гидрирования ацетилена являются «корочковые» катализаторы, в которых активный компонент локализован в тонком поверхностном слое сферической гранулы оксидного носителя. Нами разрабатываются методы получения «корочковых» одноатомных катализаторов, в которых структура биметаллических PdM-наночастиц ($M = Ag, Au$) соответствует структуре одноатомных сплавных катализаторов. Установлено, что «корочковые» одноатомные PdM-катализаторы обладают существенно более высокой селективностью в гидрировании примеси ацетилена в этилене в условиях, моделирующих как хвостовой (tail-end, $H_2/C_2H_2 = 2-4$), так и фронтальный (front-end, $H_2/C_2H_2 = 20-60$) режимы. Кроме того, использование «корочковых» одноатомных PdM-катализаторов в режиме фронтального гидрирования позволяет предотвратить переход реакции в неконтролируемую диффузионную область, снизить вероятность локального перегрева катализатора (thermal runaway) и обеспечить эффективный контроль над протеканием процесса гидрирования.

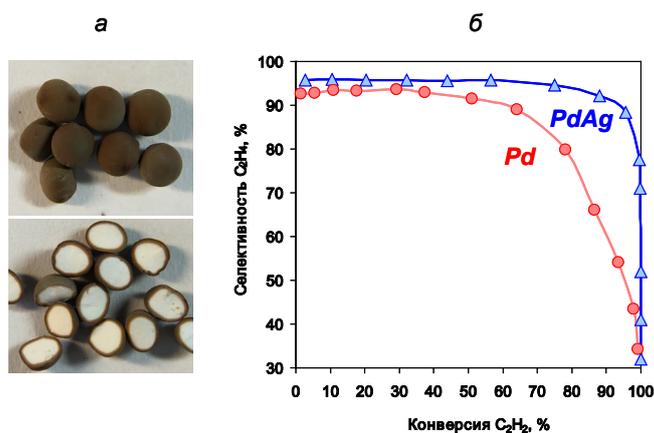


Рис. 2. Общий вид и вид срезов гранул «корочковых» PdAg-катализаторов процесса селективного гидрирования ацетилена (а), зависимость селективности по этилену от конверсии ацетилена для «корочковых» Pd- и одноатомных PdAg-катализаторов (б).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-13-00301.

Литература:

- [1] S. Zhang et al. // RSC Adv. 2024. V.14. P.3936-3951
- [2] И.С. Машковский и др. // Успехи химии. 2023. Т.92. RCR5087.
- [3] R.T. Hannagan et al. // Chem Rev. 2020. V.120. P. 12044-12088.

Гидропроцессы в нефтепереработке России: современные вызовы и практики внедрения разработок

Никульшин П.А.
АО «ВНИИ НП», Москва, Россия
nikulshinpa@vniinp.rosneft.ru

Гидрогенизационные процессы применяются при производстве большинства товарных продуктов нефтепереработки: топлив, растворителей и сырья нефтехимии. Утяжеление сырья и увеличение содержания серы требуют обновления технологий, а ужесточение экологических норм и санкционные ограничения усиливают потребность в новых разработках.

Полувековые исследования катализа сульфидами переходных металлов оставляют вопросы, требующие решений: природа активных центров, взаимосвязь «структура – свойство», эффекты носителя, эволюция активных центров и создание новых активных фаз (CoMoS-III, NiCoMoS, NiMoWS и т.д.). Решение этих задач возможно путем совершенствования существующих каталитических систем, так и создания принципиально новых. При этом прикладные исследования и разработки, в том числе совмещенных многофункциональных гидропроцессов, находятся в фокусе внимания и будут оказывать решающее влияние в будущем.

Так, гидроочистка-гидродеароматизация вторичных дистиллятов требует использования высокоактивных и высокопроцентных катализаторов. Приготовление последних (в силу ограничений объема пор носителя) требует новых способов синтеза пропиточных растворов, поиска оптимальной структуры носителя и т.д. При разработке нового катализатора глубокого гидрирования, который призван заменить действующий катализатор, был разработан способ приготовления стабильного водного пропиточного раствора с концентрацией MoO₃ на уровне 600 г/л (против 250 г MoO₃/л при приготовлении традиционных из парамолибдата аммония). Разработанный NiMo/Al₂O₃ катализатор может использоваться для переработки 100% вторичных дистиллятов в одну стадию при давлении > 20 МПа.

Осложнившийся импорт присадок актуализировал задачу внедрения процессов гидродепарафинизации (ГДП) дизельных топлив. Освоенные в РФ разработки не соответствуют лучшим импортным аналогам, промышленно используется только катализатор, предназначенный для производства трансформаторных масел. Интересной задачей является повышение устойчивости к азоту при низких температурах, что может продлить межрегенерационный цикл совмещенных каталитических систем гидроочистки-гидродепарафинизации.

Необходимы разработки для решения и специфичных проблем. АО «ВНИИ НП» была создана линейка защитных слоев для реакторов гидропроцессов. В настоящее время ведутся работы по механизации производства лабиринто-арочных материалов и

ПЛ-4

катализаторов, рассматриваются варианты приготовления функциональных материалов с помощью аддитивных технологий.

Импортозамещение редких технологий также является вызовом для нефтепереработчиков. Так, критически важный процесс обессеривания бензина каталитического крекинга без потери октанового числа в РФ в основном реализован в технологиях типа Prime G+ (Axens) со стационарными реакторами, однако есть и редкие высокоэффективные установки каталитической дистилляции, в которых большие объемы катализаторов загружены в качестве насадки в ректификационных колоннах. Фактически требуется разработка катализаторов гидроизомеризации и гидрирования диолефинов, тиоэтерификации, нескольких катализаторов гидроочистки и их совмещение в одном технологическом процессе с постоянным массо- и теплообменом между фазами.

Современные вызовы в нефтепереработке требуют как совершенствования существующих технологий гидропереработки, так и разработки новых катализаторов и процессов. Примеры успешного внедрения новых катализаторов для гидроочистки вторичных дистиллятов, адаптации технологий депарафинизации и разработки защитных слоев для реакторов подтверждают эффективность комплексного подхода к решению этих задач на уровне, соответствующем мировому, для обеспечения устойчивости и развития отрасли в условиях глобальных изменений и экономических вызовов.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

КЛ-1 ÷ КЛ-3

КЛ-1

Газохимия в Узбекистане

Дадаходжаев А.Т.¹, Турабджанов С.М.¹, Коржиков Е.А.², Кадиров С³

1 – ТГТУ им. И.Каримова, Ташкент, Узбекистан

2 – АО «Узкимёсаноат», Ташкент, Узбекистан

3 – АО «Ферганаазот», Фергана, Узбекистан

LXNS1946@mail.ru

Природный газ служит основным сырьем в производстве основной продукции на предприятиях химической промышленности Узбекистана.

Предприятия АО «Узхимпром»: АО «Навоиазот», АО «Максам – Чирчик», АО «Ферганаазот» ежегодно перерабатывают 3,5 млрд.м³ природного газа для производства, тыс.т: аммиака – 1980, азотной кислоты – 2038, серной кислоты – 271, ПВХ – 50, метанол – 300, уксусная кислота, ацетальдегид, цианистый натрий, полиакриламид и др.

Также крупными потребителями природного газа являются предприятия «Uzbekistan GTL» - 3,5 млрд.м³, Шуртанский газохимический комплекс – 4 млрд.м³ и СП «Uz – Kor Gas Chemical» - 1.5 млрд.м³. Их основная продукция тыс.т: полиэтилен более 510, высококачественный экологический чистый синтетический дизтопливо – 750, сжиженный газ более – 52.

Газоперерабатывающая промышленность Узбекистана в технологических процессах используют 47 видов катализаторов, основная часть которых поступает по импорту.

Марка, назначения, загрузка и производитель сведены в таблицу.

Марка	HD Max - 200	TK – 550	TK – 261	Actisorb	НИАП – 02–05	ЧПС – 03	HTZ - 31
Назначение	Гидрирование сероорганики						
Производитель	Clariant	Haldor Toposoe	Haldor Toposoe	Clariant	Россия	Узбекистан	Haldor Toposoe
Загрузка, т	15	19	53	120	64	64	54

продолжение табл.

Назначение	Риформинг природного газа						
Марка	Reformax – 410	Reformax – 400	ГИАП – 8	Reformax – 330	RK	R – 67	
Производитель	Clariant	Clariant	Узбекистан	Clariant	Haldor Toposoe		
Загрузка, т	25	3,74	28	53	18,5	18,5	

продолжение табл.

Марка	ТО – 2	RK – 7R	СА – С	А – max – 10	KMI	KMIR	
Назначение	Метанирования			Синтез аммиака			
Производитель	Узбекистан	Haldor Toposoe	Узбекистан	Clariant	Haldor Toposoe		
Загрузка, т	35,5	18,5	179,5	129	175	48	

продолжение табл.

Марка	SK – 201– 2	LSK – 2	LK – 821 – 2	Shiftmax – 120; 210	НТК – 4	ОХК	
Назначение	Среднее и низкотемпературная конверсия CO						
Производитель	Haldor Toposoe			Clariant	Узбекистан		
Загрузка, т	76	8,7	106	272	152	183	

КЛ-1

Титановые катализаторы используемые Шуртанским газохимическим комплексом для прямого окисления сероводорода производитель Hunan Alofi Imp Co Ltd Китай, загружен 15,8 т, катализатор димеризации производитель Axens Франция, 7,9 т.

Катализаторы полимеризации марки SAB компании MSSA SAS Франция загружены 27 т, катализаторы для поддержания активности SAB катализаторов производства Акзо Нобел Нидерланды загружены 36 т.

Катализаторы компании Haldor Topsoe марок HTG – 1 – 63 т; HT3 – 3 – 442 т; AR – 401 – 76 т; RKA – 02 – 22 т; RKS – 2 – 33 т; OS – 101 – 75 т и катализаторы компании Chevron марок ICR 250 LAQ – 107 т; ICR 514 NAQ - 45 т; ICR 452 LAQ - 44 т успешно обеспечивают производства на «Uzbekistan GTL».

Нами в направлении локализации производства катализаторов для азотной промышленности разработаны технологии и освоены производства ряда катализаторов для азотной промышленности.

В их числе катализатор среднетемпературной конверсии оксида углерода (II) марки ОХК – 02 [1], поглотитель сернистых соединений марки ЧПС – 03 [2] восстановленный вне колонны синтеза катализатор синтеза аммиака марки СА – СВ, катализатор первичного риформинга марки ЧКР – 3 – 06 [7], катализатор гидрирования сероорганики марки АНМ, катализатор обезвреживания выхлопных газов производства азотной кислоты марки АМЦК.

В настоящее время АО «Максам – Чирчик» производит наряду с катализаторами низкотемпературной конверсии СО (II) НТК – 4 конверсии метана ГИАП – 8, метанирования ТО – 2, синтеза аммиака СА – 1 и катализаторы ОХК – 02, ЧПС – 03.

В направлении переработки отработанных катализаторов разработаны технологии извлечения и рециклинга пятиоксида ванадия [3], оксида никеля [4], оксида цинка [5] и оксида кадмия [6], а также переработки железосодержащих катализаторов.

Литература:

- [1] Пат. № IAP 03097 РУз. Способ приготовления катализатора для конверсии оксида углерода. Дадаходжаев А.Т., Салаватов Ф.Р., Рахимжанов Т.А. и др.
- [2] Пат. № IAP 04254 РУз. Способ получения поглотителя для очистки газов от соединений серы. Дадаходжаев А.Т., Салаватов Ф.Р. и др.
- [3] Дадаходжаев А.Т., Мураткулов О.К., Якибова Д.Х. и др. Некоторые результаты исследования переработки отработанных ванадиевых катализаторов. Экология и промышленность России. Т.27. № 2, 2023.
- [4] Dadakhodjaev A.T., Turabjanov S.M., Bobomuradova M.S., Guro V.P., Fuzeylova F.N. RESULTS OF STUDIES ON EXTRACTION OF NICKEL SALTS FROM REFRACTORY NICKEL-CHROMIUM STEEL AND SPENT CATALYSTS. SCIENCE AND INNOVATION INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL VOLUME 3 ISSUE 3 MARCH 2024. UIF-2022: 8.2 | ISSN: 2181-3337 | SCIENTISTS.UZ.
- [5] Тавашов Ш.Х., Фарманов Б.И., Дадаходжаев А.Т. Исследование процесса получения нитрата цинка из отработанных цинковых катализаторов. Universum: Технические науки: Электронный научный журнал. – Москва, 2021. - № 10 (91) – С.28-31. (02.00.00, № 1)
- [6] Жуманазаров А.Р., Гуро В.П., Дадаходжаев А.Т., Ибрагимова М.А. Переработка кадмий содержащих техногенных отходов. Узбекский химический журнал. – 2021. №1. С. 33-40.
- [7] Дадаходжаев А.Т., Салаватов Ф.Р., Сайдахмедов Х.А., Полатов Е. Результаты разработки и освоения производства катализаторов для переработки природного газа. Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии. г. Алма-Ата. 26 – 28.05.2010. 20 с.

Гидропереработка возобновляемого растительного сырья

Таран О.П.^{1,2}

*1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия*

*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
taran.op@icct.krasn.ru, oxanap@catalysis.ru*

Современная мировая экономика основана на использовании продуктов переработки (топлива, химические продукты, синтетические полимеры и т.д.) ископаемого углеродсодержащего сырья (нефть и природный газ), что обуславливает высокий спрос на указанное сырьё, а также приводит к его постепенному истощению. Проблемы загрязнения окружающей среды и глобального потепления, вызванного увеличением концентрации CO₂ в атмосфере, связывают с возрастающим использованием ископаемых органических ресурсов, вызванным повышающимся потребительским спросом увеличивающегося мирового населения. Указанные факторы стимулируют исследования, направленные на поиск возобновляемых углерод-нейтральных органических ресурсов.

Лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) – подобное по составу растительное сырьё, основные компоненты которого: целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин. Отходы деревообрабатывающего и сельскохозяйственного производства, высокопродуктивные травянистые растения (мискантус, просо, лен, конопля) являются наиболее распространенными видами сырья, а также избыточным углеродсодержащим, и, что самое главное, углерод-нейтральным ресурсом, использование которого может обеспечить устойчивое производство топлив и химических продуктов, а также сократить потребление ископаемого сырья.

Однако возобновляемое органическое сырьё существенно отличается от ископаемого, в частности, нефти, по химическому и элементному составу. Во-первых, основные компоненты такого сырья являются полимерами, связанными в жесткую матрицу, что затрудняет их использование для получения химических продуктов. Во-вторых, растительные полимеры характеризуются высоким содержанием кислорода, что снижает эффективность их применения в качестве топлив и топливных компонентов. Следовательно, необходимо ЛЦБ не только разобрать на мономеры, т.е. деполимеризовать, но и уменьшить в них количество кислорода, например, методами каталитического гидрирования с использованием водорода и других гидрирующих агентов. Традиционные подходы к гидропереработке основанные на использовании катализаторов, разработанных для нефтехимии, являются малопродуктивными для такого сырья, поскольку процессы конверсии лигноцеллюлозных материалов проводят в водной или водно-спиртовой средах, в которых исключена возможность использования традиционных микропористых катализаторов из-за препятствия микропор транспорту объемных субстратов к каталитически активным центрам. Следовательно, катализаторы, разрабатываемые для рассматриваемых процессов, должны быть приготовлены на основе устойчивых к воздействию гидротермальной среды носителях с макро-мезопористой морфологией.

КЛ-2

Все это стимулирует разработку новых подходов к переработке растительной биомассы каталитическими методами. Развивается несколько таких подходов [1]. Во-первых, это получение из ЛЦБ, так называемой, «бионефти» методами пиролиза и последующее её каталитическое гидрооблагораживание [2]. Во-вторых, заместительный подход, когда из растительного сырья получают базовые соединения уже используемые в нефтехимической индустрии [3]. И, наконец, инновационный подход, включающий каталитическую деполимеризацию растительных полимеров и каталитическую гидропереработку образовавшихся мономерных соединений с получением новых базовых химических продуктов. последний подход будет рассмотрен в докладе более подробно.

Применение твердых бифункциональных катализаторов, содержащих различные активные центры, обеспечивает более эффективное превращение субстратов в продукты, т.к. позволяет интегрировать каталитические стадии, предотвращать образование побочных продуктов, исключать стадии разделения [1]. В указанном направлении развивается метод восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ), который представляет собой терموкаталитическую конверсию сырья в водно-спиртовых растворах в присутствии водорода и твердых катализаторов на основе благородных (Pd, Pt и Ru), или менее дорогих (Ni) металлов. Использование катализаторов приводит к существенному увеличению степени деполимеризации лигнина и повышению выходов мономерных и димерных продуктов, по сравнению с терморазложением лигнинов без катализаторов. ВКФ древесины в присутствии твердых бифункциональных катализаторов позволяет получать ароматические мономеры из лигнина, полиолы из гемицеллюлоз и твердый целлюлозный остаток [4].

Разрабатываются методы гидропереработки отдельных компонентов ЛЦБ, а также, полученных из неё мономеров. Наночастицы Ru и Ni, закрепленные на носителях, содержащих кислотные центры, катализируют образование многоатомных спиртов (сорбитол, маннитол, гликолей) в процессе гидролитического гидрирования полисахаридов [5]. Катализаторы, содержащие металлические и кислотные центры Льюиса и Бренстеда, обеспечивают реакции гидрирования–дегидратации (например, леулиновой кислоты в гамма-валеролактон) [6].

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

Литература:

- [1] Taran O.P., Gromov N.V., Parmon V.N. // Sustainable Catalysis for Biorefineries /eds. Frusteri F., Aranda D., Bonura G. The Royal Society of Chemistry/ 2018. P. 25-64.
- [2] Ardiyanti A.R., Bykova M.V., Khromova S.A., Yin W., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A. Heeres H.J. // Energy & Fuels, 2016. V.30. P. 1544-1554.
- [3] Galkin K.I., Ananikov V.P. // ChemSusChem. 2019.V. 12, P. 2976-2982.
- [4] Miroshnikova A., Kazachenko A., Kuznetsov B., Taran O. // Catalysis in Industry. 2022. V.14. P. 231-250.
- [5] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Panchenko V.N., Taran O.P., Timofeeva M.N., Parmon V.N. // Catalysis in Industry. 2023. V.15. P.87–98.
- [6] Taran O.P., Sychev V.V., Kuznetsov B.N. // Catalysis in Industry. 2021. V.13. P. 289-308.

Металлоксидные катализаторы в гидропроцессах

Наранов Е.Р.¹, Садовников А.А.¹, Тарасенков А.Н.²

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

*2 – Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия
naranov@ips.ac.ru*

Каталитические системы на основе благородных металлов, используемые в гидрооблагораживающих процессах, постоянно совершенствуются в связи с ужесточающимися требованиями, предъявляемыми к моторным топливам, и с необходимостью вовлечения в переработку компонентов биомассы [1,2]. В последнее время все большее внимание уделяется гетерогенным катализаторам с максимальной дисперсностью активной фазы – «single atom catalysts» – вследствие их высокой активности и экономической целесообразности [3]. Одиночные атомы благородных металлов, как правило, связаны с поверхностью через кислородные мостики, благодаря чему они сохраняют каталитическую активность в течение продолжительного времени. Однако точные причины, почему такие «окисленные» одиночные атомы благородных металлов проявляют активность в гидропроцессах до конца не установлены [4,5].

Гетерогенные наноразмерные катализаторы на основе оксидов благородных металлов также проявляют активность в гидрировании ненасыщенных соединений. Как показали работы в нашей лаборатории, оксиды рутения проявляют высокую активность в гидрировании кислородсодержащих соединений [6]. Было установлено, что существенное значение в данном случае имеет адсорбция субстратов и механизм активации водорода [7]. В настоящем докладе анализируется применение благородных металлов в окисленной форме в гидропроцессах. Детализируется эволюция активной фазы катализаторов в процессе гидрирования, влияние способа приготовления катализаторов, а также возможность их использования в селективном гидрировании сложных органических субстратов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 22-79-10294.

Литература:

- [1] Naranov E. Sustainable production of chemicals via hydrotreating of CO₂ and biomass derived molecules using heterogeneous noble metal oxide catalysts // ChemCatChem. John Wiley & Sons, Ltd, 2024. <https://doi.org/10.1002/cctc.202301268>
- [2] Naranov E.R., Maximov A.L. Selective conversion of aromatics into cis-isomers of naphthenes using Ru catalysts based on the supports of different nature // Catal. Today. 2019. Vol. 329, № July. P. 94–101.
- [3] Kaiser S.K. et al. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table // Chem. Rev. American Chemical Society, 2020. Vol. 120, № 21. P. 11703–11809.
- [4] Wang A., Li J., Zhang T. Heterogeneous single-atom catalysis // Nat. Rev. Chem. Nature Publishing Group, 2018. Vol. 2, № 6. P. 65–81.

КЛ-3

- [5] Chen F. et al. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis // Chinese J. Catal. Elsevier, 2018. Vol. 39, № 5. P. 893–898.
- [6] Naranov E.R. et al. Mechanistic insights on Ru nanoparticle in situ formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // Catal. Sci. Technol. The Royal Society of Chemistry, 2023. Vol. 13, № 5. P. 1571–1583.
- [7] Naranov E. et al. The in-situ formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2023. Vol. 334. P. 122861.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1 ÷ УД-32

Дисперсные каталитические системы для превращения компонентов биосырья и полимерных отходов

Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топичева РАН, Москва, Россия
max@ips.ac.ru*

Гидропереработка возобновляемого сырья и полимерных отходов с использованием традиционных гетерогенных катализаторов зачастую связана с рядом проблем, такими как дезактивация катализаторов в реакторе со стационарным слоем. При превращении кислород- и азотсодержащих субстратов, олефинов возможно протекание дополнительных процессов с образованием высокомолекулярных продуктов, выделяющиеся при доксигенации вода и при деазотировании аммиак могут разрушать структуру носителя. Наконец, при переработке полимерных отходов помимо присутствия гетероатомов (как в самих полимерах так и в полимерных добавках) высокая молекулярная масса затрудняет их эффективное превращение. Сходные проблемы сохраняются и при использовании смесевого сырья, включающего в себя помимо биосырья или полимерных отходов нефтяные фракции.

Попытаться преодолеть указанные недостатки можно за счет применения катализаторов, диспергированных в реакционной среде по аналогии с процессом гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков. В этом случае процесс протекает в трехфазных условиях в сларри-реакторе, а катализатор диспергирован в реакционной среде в виде частиц размером от нескольких нанометров до 200 нм, причем его формирование возможно как в условиях реакции из прекурсоров, так и предварительный синтез каталитически активных дисперсий. В докладе будут представлены результаты исследований по особенностям формирования и использования различных типов дисперсных катализаторов (сульфиды молибдена и вольфрама, как промотированные так и не промотированные никелем и кобальтом, фосфиды никеля, молибдена и вольфрама, оксиды молибдена и вольфрама) в превращении под действием водорода смесьевого сырья, содержащего помимо углеводородов различные типы полимеров (полиолефины, ПЭТФ, хлорсодержащие полимеры) или компоненты биосырья (бионефть, эфиры жирных кислоты, замещенные фенолы и др.). Также будут обсуждены данные по превращению таких соединений на дисперсных катализаторах в среде синтез-газа или СО в присутствии воды, которые неизбежно образуются в процессе превращения биомассы.

Катализаторы гидроочистки на основе композитных $C@Al_2O_3$ носителей: превращение реального сырья, стабильность и реактивация

Казаков М.О.¹, Казакова М.А.¹, Ревякин М.Е.¹, Парфенов М.В.¹, Голубцов Г.В.¹,
Селютин А.Г.², Будуква С.В.¹, Климов О.В.¹, Носков А.С.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ЦКП «СКИФ», Научоград Кольцово, Новосибирская область, Россия
kazakov@catalysis.ru

В связи с ужесточением требований к качеству всех видов топлив, а также с изменением сырьевой базы традиционные сульфидные $Co(Ni)Mo/Al_2O_3$ катализаторы нуждаются в доработке с целью увеличения их активности и стабильности. В настоящее время для катализаторов гидроочистки наиболее широко используемым носителем является оксид алюминия. Среди потенциальных альтернативных носителей большое внимание привлекают композитные носители на основе оксида алюминия и углеродных материалов, которые объединяют преимущества двух отдельных компонентов. Ранее было показано, что $CoMoS$ катализаторы на основе композитных $C@Al_2O_3$ носителей, приготовленных путем зауглероживания оксида алюминия этиленом или сорбитолом [1,2], имеют более высокую активность в гидрообессеривании модельного сырья. Цель настоящей работы – исследование активности $CoMoS$ катализаторов на основе композитных $C@Al_2O_3$ носителей в гидроочистке реального сырья (дизельная фракция (ДФ), вакуумный газойль (ВГО)), оценка стабильности работы и возможности реактивации $CoMoS/C@Al_2O_3$ катализаторов. Для проведения исследований использовались $CoMoS$ катализаторы, приготовленные на основе гранулированных Al_2O_3 , $C(C_2H_4)@Al_2O_3$ и $C(SOR)@Al_2O_3$ носителей. $C(C_2H_4)@Al_2O_3$ (содержание углерода 7.8 мас.%) и $C(SOR)@Al_2O_3$ (содержание углерода 2.5 мас.%) носители были приготовлены с использованием в качестве источника углерода этилена и сорбитола соответственно. Методики приготовления носителей и катализаторов подробно описаны в [1-3].

Исследование каталитических свойств в гидроочистке прямогонной ДФ показало, что катализаторы на основе $C@Al_2O_3$ носителей имеют более высокую активность по сравнению с $CoMoS/Al_2O_3$. По активности в гидроочистке ВГО катализаторы расположились в следующем порядке: $CoMoS/C(SOR)@Al_2O_3 > CoMoS/Al_2O_3 > CoMoS/C(C_2H_4)@Al_2O_3$.

Сравнительная оценка стабильности работы $CoMoS/Al_2O_3$, $C(C_2H_4)@Al_2O_3$ и $C(SOR)@Al_2O_3$ катализаторов была проведена путем тестирования в гидроочистке ДФ в режиме ускоренной дезактивации. Начальная активность изменяется в следующем ряду: $CoMoS/C(C_2H_4)@Al_2O_3$ (остаточное содержание серы в продукте 55 ppm) \approx $CoMoS/C(SOR)@Al_2O_3$ (58 ppm) $>$ $CoMoS/Al_2O_3$ (65 ppm). При этом наблюдается близкая остаточная активность как в гидрообессеривании (содержание серы в продукте

203-220 ppm), так и в гидродеазотировании (содержание азота 130-138 ppm). Исследование свежих и отработанных CoMoS катализаторов было проведено комплексом физико-химических методов: РФЛА, CHNS анализ, термический анализа, адсорбция-десорбция азота, КР-спектроскопия и РФЭС. В ходе ускоренной дезактивации катализаторы накапливают практически одинаковое количество кокса. Морфология сульфидных частиц и текстурные характеристики дезактивированных катализаторов достаточно близкие. Таким образом механизм дезактивации исследуемых катализаторов одинаковый и потеря активности связана прежде всего с накоплением коксовых отложений и блокированием активных центров.

Проведена оценка возможности реактивации отработанных CoMoS катализаторов на основе $C@Al_2O_3$ носителей. Реактивацию дезактивированных $CoMoS/Al_2O_3$, $CoMoS/C(C_2H_4)@Al_2O_3$ и $CoMoS/C(SOR)@Al_2O_3$ катализаторов проводили в два этапа: 1) окислительная регенерация; 2) обработка прокаленного катализатора раствором, содержащим органический комплексообразователь. По результатам тестирования реактивированных образцов в гидроочистке ДФ установлено, что за счет реактивации удается полностью восстановить активность всех дезактивированных катализаторов. При этом активность реактивированных катализаторов на основе $C@Al_2O_3$ носителей превосходит активность катализатора на основе чистого Al_2O_3 . Одним из ключевых факторов, который обеспечивает лучшее восстановление активности катализаторов на основе зауглероженного оксида алюминия, является более слабое взаимодействие «активный компонент-носитель». В этом случае снижается вероятность прямого взаимодействия нанесенных металлов с оксидом алюминия, в результате чего на стадии регенерации и реактивации более высокая доля кобальта и молибдена переходит в активное состояние и на стадии сульфидирования обеспечивает формирование высокоактивной CoMoS фазы.

По результатам проведенных исследований можно предполагать, что стабильность работы $CoMoS/C(SOR)@Al_2O_3$ и $CoMoS/C(C_2H_4)@Al_2O_3$ катализаторов в гидроочистке прямогонной ДФ будет сопоставима с традиционным катализатором гидроочистки $CoMoS/Al_2O_3$. Процедура реактивации позволяет полностью восстановить активность отработанных $CoMoS/C(SOR)@Al_2O_3$ и $CoMoS/C(C_2H_4)@Al_2O_3$ катализаторов.

Литература:

- [1] Kazakova M.A., Vatutina Yu.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Shuvaev A.V., Klimov O.V., Noskov A.S., Kazakov M.O. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. V. 317. 111008.
- [2] Kazakova M.A., Parfenov M.V., Golubtsov G.V., Revyakin M.E., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Selyutin A.G., Klimov O.V., Noskov A.S., Kazakov M.O. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2024. V. 63. P. 6577–6590.
- [3] Kazakova M.A., Salomatina A.A., Pereyma V.Y., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Klimov O.V., Noskov A.S., Kazakov M.O. // *Fuel*. 2023. V. 354. P. 129394.

**Жидкофазное гидрирование соединений норборненового ряда.
Стереохимия, кинетика и механизм**

Замалютин В.В., Кацман Е.А., Флид В.Р.

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

vitaly-flid@yandex.ru

Соединения норборненового ряда являются коммерчески доступными субстратами, получаемыми, преимущественно, по реакциям [4+2]-циклоприсоединения из побочных продуктов нефтехимии. Их уникальная напряженная структура открывает возможности для синтеза широкого круга карбоциклических веществ, имеющих квалифицированное применение [1, 2]. Так продукты гидрирования норборненов обладают высокой плотностью и удельной теплотой сгорания, что позволяет их применять в качестве компонентов моторных топлив. Селективное гидрирование (в том числе, парциальное) норборненов и -диенов с сохранением напряженного углеродного каркаса и функциональных групп, является важной фундаментальной и прикладной задачей. Для достижения поставленной цели нами разработан и адаптирован по отношению к объемным карбоциклическим субстратам мезопористый корочковый катализатор ПК-25 (0.25% Pd/ γ -Al₂O₃), применяемый для селективного гидрирования ацетиленов и диенов.

Исследованы основные маршруты протекания жидкофазного гидрирования норборнадиена (ND), (эндо/экзо)-5-винил-2-норборненов (VNE) и эндо-дициклопентадиена (DCPD) в интервале температур 25 – 80 °С и при различных парциальных давлениях водорода [3-6]. Во всех случаях подобраны условия для селективного превращения различных норборненов в норборнаны с сохранением карбоциклического каркаса. Показано, что гидрирование ND и VNE представляет собой сложный последовательно-параллельный процесс, протекающий через образование промежуточных соединений, прежде всего, алкенов, и включает стадии изомеризации. В случае ND механизм реакции усложняется образованием минорного продукта – нортрициклана, а для VNE – миграцией двойной связи с участием винильной группы. При гидрировании эндо-DCPD наблюдается последовательное превращение в трициклодекан, который затем может быть полностью изомеризован в экзо-изомер на цеолитных катализаторах.

Изучены стереохимические аспекты механизма гидрирования норборненов. На основании строения продуктов сделаны предположения о вариативности способов координации (адсорбции) карбоциклических субстратов на активном центре катализатора. Изотопными методами доказано, что пространственная адсорбция норборненов на палладию протекает исключительно по экзо-типу.

Монодентатная координация VNE и DCPD приводит к образованию изомерных алкенов, сохраняющих структуру субстратов. Их пространственная координация на

УД-03

активном центре катализатора на первой стадии происходит исключительно по более напряженной норборненовой двойной связи, при этом двойные связи другой природы на этом этапе не участвуют. Стадии последовательного гидрирования всех рассматриваемых субстратов четко разделены во времени. При наличии в системе диена, гидрирование алкена полностью подавляется, что свидетельствует о предпочтительной адсорбции диенов на активном палладиевом центре.

В ходе кинетических исследований показано, что скорость гидрирования различных диенов на первой стадии практически одинакова. Практически количественное гидрирование норборненовой связи не затрагивает другие двойные связи – циклопентеновую, винильную и этилиденую. На этом этапе скорость процесса описывается нулевым кинетическим порядком по субстрату и первым по водороду. Показано, что *экзо*- и *эндо*-изомеры VNE обладают равной активностью в реакции гидрогенизации норборненовой двойной связи [6]. Для всех рассматриваемых диенов скорость их гидрирования незначительно зависит от температуры.

На основании совокупности экспериментальных и теоретических данных с использованием подхода Ленгмюра - Хиншельвуда для рассматриваемых процессов разработаны кинетические модели. Адекватность их описания достигается только при допущении о множественной адсорбции субстратов на одном активном центре гетерогенного катализатора.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №23-73-00123.

Литература:

- [1] Flid V., Gringolts M., Shamsiev R., Finkelshtein E. // Russ. Chem. Rev. 2018. V.87. P. 1169-1205.
- [2] Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935.
- [3] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Nichugovskii A.I., Skryabina A.Yu., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 70-75
- [4] Zamalyutin V.V., Ryabov A.V., Solomakha E.A., Katsman E.A., Flid V.R., Tkachenko O.Yu., Shpinyova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. P. 1204-1208
- [5] Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Y., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 2. P. 234-242
- [6] Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Flid V.R. // Pet. Chem. 2023. V. 63. P. 277-288.

Исследование влияния условий сульфидирования гранулированного массивного NiMoW-катализатора на характеристики его активного компонента и каталитическую активность

Мухачёва П.П.¹, Ватутина Ю.В.¹, Надеина К.А.¹, Будуква С.В.¹, Панафидин М.А.^{1,2},
Пахарукова В.П.¹, Климов О.В.¹, Носков А.С.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов»

ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Кольцово, Россия

mpp@catalysis.ru

На сегодняшний день на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) для процесса гидроочистки используются нанесенные Ni(Co)-Mo(W)/Al₂O₃ катализаторы, основная концепция которых была разработана еще в начале XX в. Наряду с развитием подобных нанесенных систем, одним из направлений гидроочистки стало создание массивных каталитических систем, полностью состоящих из сульфидов активных металлов. Отсутствие носителя, и, следовательно, полное отсутствие взаимодействия металл-носитель позволяет получить массивные катализаторы с высокой собственной объемной активностью. Использование массивных катализаторов в рамках наблюдаемых тенденций в нефтепереработке, а именно истощение запасов легкой нефти и ужесточение требований к товарным нефтепродуктам, что требует сверхглубокой гидроочистки, будет перспективным для сохранения энергоэффективности процесса на прежнем уровне.

Ранее нами был выполнен ряд работ, посвященных разработке гранулированного массивного NiMoW-катализатора. Был определен наиболее предпочтительный способ получения триметаллического предшественника (метод распылительной сушки раствора, содержащего соединения активных металлов) [1]. Также были установлены наиболее оптимальные условия гранулирования полученного предшественника методом экструзионного формования (доля связующего компонента, природа и количество пластифицирующего агента) [2]. Данная работа посвящена изучению влияния условий сульфидирования гранулированного массивного NiMoW-катализатора на его физико-химические характеристики и каталитическую активность в гидроочистке. В связи с тем, что состав традиционных нанесенных катализаторов и массивных систем отличается количеством активных металлов, условия сульфидирования, характерные для нанесенных катализаторов, нельзя напрямую интегрировать без предварительного исследования их влияния на массивную систему.

В ходе работы был приготовлен образец массивного катализатора методом экструзионного формования порошка триметаллического предшественника со связующим (псевдобемитом) и пластифицирующим агентом. Гранулированный образец испытывали в гидроочистке дизельной фракции при следующих условиях: p=4 МПа,

УД-04

ОСПС=2,5 ч⁻¹, Н₂/сырье=400 Нм³/м³, Т_{1,2,3}=330, 340, 350°С. Перед проведением каталитических испытаний катализатор сульфидировали при различных условиях (Таблица 1). Образцы катализаторов после реакции исследовали методами РФЭС, ПЭМ, РФА. Установлено, что условия сульфидирования влияют на формирование активного компонента массивного катализатора. Например, для газофазно сульфидированного образца (№4), согласно результатам РФА, характерна высокая дисперсность и плохая окристаллизованность сульфидной фазы, а по результатам РФЭС для данного образца достигается максимальное количество молибдена в степени окисления +4, в сравнении с остальными образцами. Также были исследованы жидкие продукты после каждого температурного режима для всех катализаторов на остаточное содержание S и N (Рис. 1). Результаты показали, что наибольшая активность в гидрообессеривании достигается при использовании образца катализатора №1, который был жидкофазно сульфидирован при 240 и 340°С в течение 16 ч на каждом температурном режиме и при р=3,8 МПа.

Таблица 1. Параметры сульфидирования массивных NiMoW-катализаторов

Образец	Тип сульфидирования	T ₁ , °C	T ₂ , °C	t ₁ , ч	t ₂ , ч	H ₂ /сырье, Нм ³ /м ³	ОСПС, ч ⁻¹	p, МПа
№1	Жидкофазное	240	340	16	16	300	2	3,8
№2		-	350	-	32	800	2	6,0
№3		240	350	16	16	300	2	6,0
№4	Газофазное	220	450	2	2	-	-	-

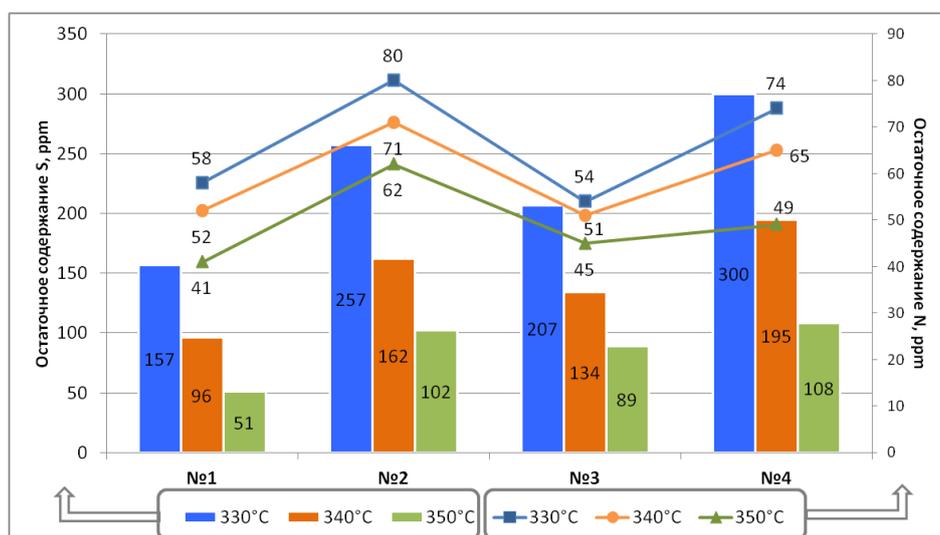


Рис. 1. Результаты каталитических экспериментов

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-73-10144.

Литература:

- [1] Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., et al. // Inorganics. 2023. V.11. P. 89.
 [2] Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., et al. // Catalysts. 2022. V.12, P. 1671.

Влияние природы носителя оксидномолибденовых катализаторов на пути превращения пропилена

Карпова Т.Р.¹, Лавренов А.В.¹, Моисеенко М.А.¹, Гуляева Т.И.¹, Герасимов Е.Ю.²,
Арбузов А.Б.¹, Муромцев И.В.¹

*1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Россия, Омск*

*2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
ktr@ihcp.ru*

К одному из основных классов гетерогенных катализаторов, используемых в современных процессах нефтепереработки и нефтехимии, относятся молибденсодержащие системы. Одними из первых были исследованы катализаторы на основе оксида молибдена, нанесенного на различные носители (Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Известно, что оксидномолибденовые катализаторы в зависимости от дисперсности и строения активной фазы способны обеспечивать протекание самых разнообразных реакций, таких как гидрирование [1], дегидрирование [2], гидрокрекинг [3], полимеризация, изомеризация [4], а также такой практически важной реакции получения легких алкенов, как метатезис [5, 6].

Одним из факторов, оказывающих большое влияние на структуру и свойства катализаторов на основе оксида молибдена, является природа носителя, в частности его кислотно-основные свойства и степень его взаимодействия с молибденовым компонентом. Варьируя данные характеристики можно получать системы с различной природой активных центров, катализирующих реакции метатезиса, гидрирования/дегидрирования или кислотно-контролируемые реакции.

В рамках данной работы проведено исследование влияния природы носителя на формирование активных центров молибденсодержащих катализаторов, на их физико-химические свойства и показатели процесса превращения пропилена. В качестве носителей использовали силикагель, γ -оксид алюминия, боратсодержащий оксиды алюминия и циркония. Процесс превращения пропилена проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах 100-500°C, атмосферном давлении и массовой скорости подачи сырья 1 ч⁻¹.

Методами РФА, ПЭМВР, ТПВ, ЭСДО показано, что сильное взаимодействие молибдена с носителями, содержащими в своем составе оксид алюминия, приводит к формированию на их поверхности высокодисперсного MoO_3 со средним размером частиц не превышающим 1 нм. В катализаторах на основе боратсодержащего диоксида циркония и силикагеля, для которых взаимодействие активного компонента с носителем проявляется в меньшей степени, происходит увеличение размера частиц оксида молибдена.

УД-05

Полученные катализаторы обладали различным уровнем кислотности. Общее количество кислотных центров уменьшается в ряду $\text{MoO}_3/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3/\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 > \text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. При этом катализаторы на основе боратсодержащих оксидов алюминия и циркония характеризуются самым высоким содержанием сильных кислотных центров.

Показано, что активность исследуемых катализаторов в превращении пропилена коррелирует с их кислотностью. Наиболее активным является катализатор на основе боратсодержащего оксида алюминия. При этом превращение пропилена в присутствии оксидномолибденовых катализаторов протекает по двум основным направлениям: метатезис с образованием этилена и бутенов и олигомеризация с образованием углеводородов C_{5+} . Высокую селективность образования продуктов метатезиса при умеренных температурах обеспечивают катализаторы ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), на поверхности которых формируются преимущественно изолированные поверхностные соединения Mo^{6+} , выступающие в роли предшественников активных центров реакции метатезиса. Увеличение содержания сильных кислотных центров на поверхности молибденсодержащих катализаторах приводит к более интенсивному протеканию реакции олигомеризации и, соответственно, высокому выходу продуктов C_{5+} .

Таким образом, показано, что в зависимости от природы носителя в оксидномолибденовых катализаторах формируются активные центры различной природы и строения, которые, в свою очередь, определяют селективность путей превращения пропилена.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0039. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Литература:

- [1] Yamada M., Yasumaru J., Houalla M., Hercules D.M. // *The Journal of Physical Chemistry*. 1991. V. 95. P.7037–7042.
- [2] Wang J., Song Z., Han M., Li X., Zhang L. // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 511. P. 111746.
- [3] Yang J., Zuo T., Lu Y., Zeng W., Lu J. // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2019. V. 47. 9. P. 1053-1066.
- [4] Harmel J., Roberts T., Zhang Z., Sunley G., de Jongh P., de Jong K.P. // *Journal of Catalysis*. 2020. V. 390. P. 161–169.
- [5] Mol J. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. V. 213. P. 39-45.
- [6] Lwin S., Wachs I. E. // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. P. 2505-2520.

***Ex situ* и *in situ* диагностика структуры частиц активного компонента и организации межфазных границ в нанесенных Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ катализаторах паровой конверсии СО**

Пахарукова В.П., Горлова А.М., Стонкус О.А., Сараев А.А., Гладкий А.Ю., Потемкин Д.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
verapakharukova@yandex.ru

Платиновые катализаторы, нанесенные на легко восстанавливаемые носители на основе диоксида церия CeO₂, показывают высокую эффективность реакции паровой конверсии (ПК) СО при относительно низких температурах и рассматриваются в качестве альтернативы широко используемым в промышленном варианте Cu-Zn оксидным катализаторам [1-3]. Считается, что оксидные носители на основе CeO₂ не только высокоэффективны с точки зрения стабилизации высокодисперсных частиц активного компонента, но и принимают участие в каталитической реакции. Предлагаемые окислительно-восстановительный и ассоциативный (формиатный) механизмы реакции ПК СО подразумевают протекание реакции на межфазных границах металл/носитель с участием решеточного кислорода CeO₂ [4]. В связи с этим, особую актуальность представляют работы по изучению структуры высокодисперсных соединений платины и организации межфазных границ, в том числе в условиях восстановительной активации и эксплуатации катализаторов.

В данной работе проведено детальное структурное исследование нанесенных частиц активного компонента и границ раздела металл/носитель в катализаторе 5 масс.% Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ для процесса ПК СО с использованием широкого спектра методов в *ex situ* и *in situ* режимах. Результаты исследований методами электронной микроскопии высокого разрешения показали, что катализатор содержит высокодисперсные платиносодержащие кластеры/частицы размером 0.5-1 нм и включения платины атомарного масштаба. Диагностика ультрадисперсных соединений платины на атомарном уровне структуры рентгенографическим методом распределения атомных пар (atomic pair distribution function analysis) позволила установить формирование на поверхности носителя кластерных форм PtO и выявить взаимодействие между соединениями платины с поверхностью носителя. Показано, что после активационной обработки катализатора в восстановительной атмосфере водорода или после участия в реакции ПК СО катализатор преимущественно содержит ультрадисперсные частицы металлической платины Pt с сохранением небольшого количества платины в окисленном состоянии. Изменения состава и структуры катализатора в восстановительной водородсодержащей атмосфере (и реакционной среде ПК СО) изучали методами порошковой дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режимах *in situ* и *pseudo in situ*, а также методом

УД-06

температурно-программируемого восстановления водородом. Установлено, что оксидные кластеры PtO на поверхности носителя легко восстанавливаются в области низких температур (25-75°C) с образованием металлических частиц Pt. Образование частиц Pt инициирует восстановление поверхности носителя $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ в области межфазных границ за счет «spillover» эффекта. Сравнительные каталитические испытания свежеприготовленного и обработанного хлором катализатора в реакции WGS показали важную роль кислород-дефицитных центров на поверхности оксидного носителя как активных центров. Блокировка кислород-дефицитных центров хлором существенно ингибирует протекание реакции ПК CO. Полученные результаты показывают, что поверхность оксидного носителя в области межфазных границ Pt/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ легко восстанавливается и активно принимает участие в окислительно-восстановительной реакции ПК CO.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-73-20075.

Литература:

- [1] Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 93. P. 549–565.
- [2] Gonzalez Castaño M., Reina T.R., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A. // *J. Catal.* 2014. V. 314. P. 1–9.
- [3] Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W. // *Appl. Catal. B Environ.* 1998 V.15. P. 107–114.
- [4] Kalamaras C.M., Gonzalez I.D., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Efstathiou A.M. // *J. Phys. Chem. C.* 2011 V.115. P.11595–11610.

Влияние кислотной обработки псевдобемита на свойства Со-Мо катализатора гидроочистки дизельных фракций

Трегубенко В.Ю., Худяков М.С., Алтынкович Е.О., Гизетдинова А.Ф., Федорова Е.Д.,
Миронова И.В., Короткова Н.В.

ООО «Газпромнефть - Каталитические системы», Омск, Россия

Tregubenko.VYu@omsk.gazprom-neft.ru

Гидроочистка дизельных фракций – крупнотоннажный процесс для получения высококачественных топлив, соответствующих современным экологическим стандартам качества Евро-5 [1]. Катализаторы гидроочистки представляют собой систему из оксидов кобальта или никеля и молибдена, нанесенных на пористый носитель – оксид алюминия [2, 3]. В связи с расширением ассортимента и утяжелением качества перерабатываемого сырья в настоящее время актуальной задачей является разработка отечественных катализаторов гидроочистки с повышенной активностью и стабильностью работы, поэтому все большее внимание уделяется свойствам именно исходного носителя для катализатора, его текстурным и эксплуатационным свойствам.

Целью данной работы являлся синтез носителя на основе термохимически активированного гидроксида алюминия, удовлетворяющего следующим требованиям: удельная поверхность не менее 200 м²/г, объем пор не менее 0,6 см³/г, доля целевых пор 5-11 нм не менее 50%, объемная прочность не менее 0,5 МПа, для получения эффективного Со-Мо катализатора гидроочистки дизельного топлива.

Процесс синтеза псевдобемита (ПБ) включал стадии гидратации, гидротермальной обработки, распылительной сушки. Стадию гидротермальной обработки проводили при давлении 5 бар с выдержкой 8 ч в присутствии органической кислоты (рН=3,5) – ПБ-2, либо аналогично описанному в литературе синтезу [4] с использованием азотной кислоты (рН=3,4) – ПБ-3. В качестве образца сравнения выбран псевдобемит, приготовленный без кислоты (рН=5,5) (ПБ-1).

Таблица 1. Текстурные характеристики ПБ после прокаливания 500°С

Показатель	ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3
Суд., м ² /г	180	230	211
Vпор, см ³ /г	0,6	0,7	0,54
Доля пор 5-11 нм, %	44	58	67
Vпор 5-11 нм, см ³ /г	0,26	0,41	0,36

Для ПБ определены фазовый состав, текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, насыпная плотность, проведен термогравиметрический анализ. Для алюмооксидных носителей определены текстурные характеристики, объемная прочность, влагоемкость, значение изоэлектрической точки поверхности.

УД-07

ПБ-2 характеризуется высокими значениями (табл. 1) удельной поверхности $230 \text{ м}^2/\text{г}$ и объема пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ по сравнению с ПБ-1 и ПБ-3 и большим объемом пор 5-11 нм.

На основе псевдобемитов синтезировали образцы формовочных паст с использованием воды, растворов минеральных кислот. Сформованные экструдаты сушили и прокаливали для получения оксида алюминия. Пептизация псевдобемита ПБ-2 минеральной кислотой позволила получить носитель с удельной поверхностью $260 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $0,66 \text{ см}^3/\text{г}$, наибольшей долей целевых пор – 54% и влагоемкостью $0,77 \text{ см}^3/\text{г}$. Природа используемых на стадии формовки псевдобемита и пептизатора оказывает влияние на текстурные и кислотные свойства Al_2O_3 -носителя, что приводит к изменению каталитических свойств готового Со-Мо катализатора.

На основе носителей были приготовлены Со-Мо катализаторы с содержанием Со 3,6-3,8 %мас., Мо 13,0-13,5 %мас. Для катализаторов проведен химический анализ содержания активных металлов, определены текстурные характеристики, измерена объемная прочность. Количественную оценку равномерности распределения активных металлов по грануле проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа с рентгеновским спектральным анализатором.

Катализаторы были испытаны в гидроочистке смесового дизельного топлива на современной микрореакторной установке Avantium Chemical B.V. в условиях лабораторно-исследовательского комплекса. Использование данного стенда позволяет провести одновременное испытание 16-ти образцов катализаторов для их дифференцирования по начальной активности, которая, при близком содержании активных металлов, определяется свойствами псевдобемита и свойствами носителя.

Испытания проводили при давлении 3,8 бар, температуре $330\text{-}340^\circ\text{C}$, ОСПС 2 ч^{-1} , ВСГ/сырье = $250\text{-}400 \text{ нм}^3/\text{м}^3$, объеме загружаемого катализатора $0,5 \text{ см}^3$ с анализом фракционного состава продукта для оценки выхода и конверсии.

Полученные результаты по начальной активности были соотнесены с физико-химическими свойствами носителей и катализаторов, в ряду испытанных Со-Мо систем определен наиболее эффективный катализатор гидроочистки дизельного топлива.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Ковалеву А.А., Филиппову А.А., Зорину И.А.

Литература:

- [1] ОСТ 32511 - 2013 (EN 590:2009) Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное евро. - М.: «Стандартинформ», 2019. – 34 с.
- [2] Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. // Catalysis Today. 2010. V. 153. Is. 1-2. P. 1-68.
- [3] Jin Q., Chen B., Ren Z., Liang X., Liu N., Mei D. // Catalysis Today. 2018. V. 312. P. 158–167.
- [4] Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Cherepanova S.V., Vatutina Y.V., Noskov A.S. // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 148-160.

Влияние природы модифицирующего агента на свойства катализаторов гидроочистки дизельного топлива

Романова Т.С., Надеина К.А., Данилова И.Г., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П.,
Климов О.В., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

t.romanova6@catalysis.ru

Исследования в области процесса и катализаторов гидроочистки (ГО) дизельного топлива (ДТ) стремительно расширяются в связи с вовлечением тяжёлого сырья в переработку и повышенными требованиями к качеству товарных нефтепродуктов, что приводит к росту потребности в разработке более активных катализаторов. Современные катализаторы ГО ДТ представляют собой систему, состоящую из активного сульфидного компонента $CoMoS$ и носителя Al_2O_3 . Одним из способов улучшения активности таких катализаторов является введение в их состав модифицирующих агентов. Добавление модификаторов на стадии синтеза носителя наиболее распространено за счет удобства с технологической точки зрения. Кроме того, модифицируя носитель, можно регулировать как свойства носителя, так и характеристики активного компонента. Наиболее распространенные модификаторы, обладающие различными кислотно-основными свойствами, такие как кремний, бор, лантан, цирконий, могут регулировать взаимодействие активного компонента с носителем, изменять дисперсность активного компонента, а также генерировать новые кислотные центры, способствующие протеканию целевых реакций гидроочистки [1-4]. Целью настоящей работы является исследование влияния природы модификатора на свойства катализаторов гидроочистки дизельного топлива.

Источники модификаторов вводили на стадии гидротермального синтеза псевдобемита (ПБ), предшественника алюмооксидного носителя, в количестве 1 масс. % в расчёте на модификатор. Синтез носителей включал пластификацию ПБ, экструзию и термическую обработку. $CoMo$ -катализаторы синтезировали путём пропитки носителей избытком раствора, содержащего соединения активных металлов. Катализаторы обозначены как $Cat-Al_2O_3+x$, где x -тип модификатора. В качестве образца сравнения был приготовлен образец без модификатора $Cat-Al_2O_3$.

Модифицирование повлияло на текстурные характеристики катализаторов (таблица 1). Катализатор $Cat-Al_2O_3+V$ отличается наименьшей удельной площадью поверхности, однако он характеризуется наибольшей долей пор диаметром 7-13 нм, оптимальных для ГО ДТ. Введение кремния привело к увеличению площади поверхности, однако доля пор 7-13 нм при этом аналогична немодифицированному катализатору. Модифицирование лантаном способствует формированию более широкопористой системы. При введении циркония текстурные характеристики практически не меняются.

УД-08

Наличие модификаторов в составе носителей приводит к изменению их взаимодействия с раствором в процессе сушки. Исследование катализаторов методом ЭСДО показало, что при модифицировании уменьшается вклад комплексов Co^{2+} с ОН-группами Al_2O_3 по сравнению с $\text{Cat-Al}_2\text{O}_3$. Согласно результатам РФЭС, модифицирование приводит к увеличению доли CoMoS фазы (таблица 1). Наибольшее значение CoMoS/Al наблюдается при введении бора, что указывает на обогащение поверхности катализатора CoMoS фазой.

Таблица 1 – Текстульные характеристики и данные РФЭС катализаторов

Катализатор	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	Доля пор 7-13 нм, %	CoMoS, %	CoMoS/Al
Cat- Al_2O_3	155	0,4	10,9	21	58,2	0,05
Cat- Al_2O_3 +B	128	0,3	10,7	30	65,8	0,07
Cat- Al_2O_3 +Si	167	0,5	11,1	21	66,5	0,03
Cat- Al_2O_3 +La	152	0,5	13,0	18	66,8	0,05
Cat- Al_2O_3 +Zr	156	0,4	11,0	24	60,5	0,04

Катализаторы $\text{Cat-Al}_2\text{O}_3+x$ были протестированы в условиях ГО прямогонного ДТ (0,23 масс. % S, 60 ppm N) при 340 и 350 °С (рисунок 1). Модифицирование привело к увеличению активности в гидрообессеривании и гидродеазотировании. Наиболее активным катализатором в целевых реакциях является $\text{Cat-Al}_2\text{O}_3$ +B.

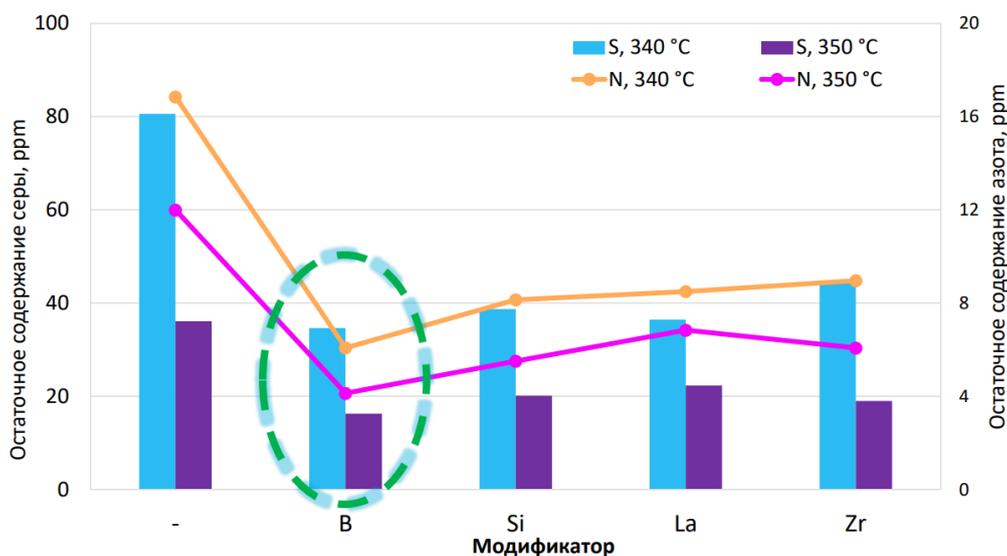


Рис. 1. Остаточное содержание S и N в гидроочищенном ДТ

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта FWUR-2024-0037 Института катализа СО РАН.

Литература:

- [1] Nadeina, K. A., Danilevich, V. V., Kazakov, M. O. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 280. P. 1-15.
- [2] Saih, Y., Segawa, K. // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 353. P. 258-265.
- [3] Sintarako, P., Praserttham, P., Thammongkol, V. et al. // Catalysis Communications. 2015. V. 62. P. 89-94.
- [4] Yang, R., Zhang, Z., Wu, J. et al. // Kinetics and Catalysis. 2015. V. 56. P.222-225.

Исследование динамики сорбции декаметилциклопентасилоксана на катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива

Дик П.П., Голубев И.С., Петров Р.В., Мик И.А., Решетников С.И., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
dik@catalysis.ru

Ужесточение экологических требований к производимому топливу, увеличение глубины нефтепереработки и вовлечение в переработку все более тяжелого сырья приводят к сокращению срока службы катализаторов гидропроцессов. Улавливание каталитических ядов на катализаторах защитного слоя, располагающихся вверху реактора, позволяет значительно увеличить срок службы катализаторов и повысить эффективность гидропереработки. Соединения кремния являются одними из наиболее распространённых каталитических ядов содержащихся в сырье процесса гидроочистки. Главным источником соединений кремния являются антивспенивающие добавки на основе полидиметилсилоксанов используемых в процессе замедленного коксования. Антивспенивающие добавки в процессе коксования разлагаются с образованием циклических диметилсилоксанов, которые затем в зависимости от своей температуры кипения попадают в бензин коксования, легкий или тяжелый газойль коксования. Так декаметилциклопентасилоксан является типичным соединением для легкого газойля коксования, являющегося компонентом сырья гидроочистки дизельного топлива.

Целью данной работы является исследование динамики сорбции декаметилциклопентасилоксана на катализаторе защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива.

Динамику сорбции кремния исследовали в реакторе с неподвижным слоем катализатора, причем слой катализатора разделяли на 5 одинаковых частей по высоте перфорированным решетками из нержавеющей стали. Процесс гидроочистки раствора декаметилциклопентасилоксана (200 ppm Si) в прямогонной дизельной фракции проводили при 340°C, 40 бар, объемной скорости подачи сырья 1.5 ч⁻¹ и объемном соотношении водород/сырье 500 об/об.

Катализатор защитного слоя NiMo/ γ -Al₂O₃ (КЗС-2) представлял собой гранулы в форме трилистника с диаметром описанной окружности 2.5 мм и длиной 5-10 мм содержащего 2 % мас. Ni и 6 % мас. Mo. Удельная поверхность катализатора составляла 170 м²/г, а объем пор - 0.50 см³/г. Катализатор КЗС-2 был аналогичен катализатору КЗС-1, свойства, которого, в отношении сорбции кремния, исследовались в работе [1]. Однако, катализаторы КЗС-1 и КЗС-2 отличаются средним диаметром пор, который составляет 9 и 12 нм соответственно.

Увеличение длительности сорбции в диапазоне 50-200 ч приводит к росту содержания кремния в первом слое катализатора защитного слоя (рис. 1). Причем

УД-09

можно заметить, что по мере увеличения продолжительности пробега кривая содержания кремния в первом слое выходит на плато ~5 % мас. Si, что соответствует величине максимальной емкости катализатора по кремнию. В начальный период времени (50ч) сорбция кремния происходит преимущественно в первом слое по ходу движения сырья. С увеличением времени эксперимента растет содержание кремния в каждом слое катализатора, при этом наблюдалось снижение разницы между содержанием кремния в первом и последнем слоях, что свидетельствует о достижении максимальной емкости. За 200 ч эксперимента вследствие дезактивации катализатора кремнием содержание серы в гидроочищенном дизельном топливе увеличилось с 260 до 460 ppm, а содержание азота с 30 до 40 ppm.

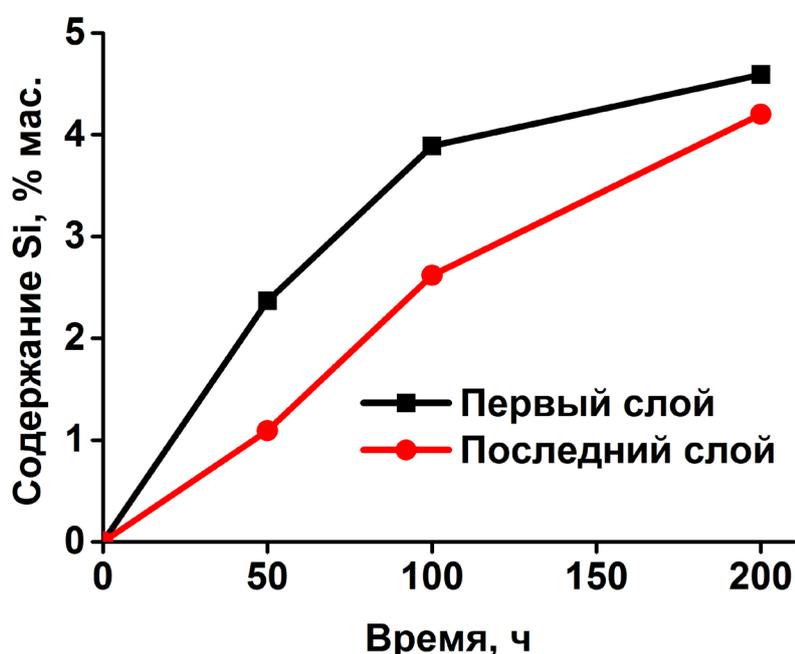


Рис. 1. Изменение содержания кремния в первом и последнем слое в зависимости от времени проведения эксперимента.

Полученные данные по динамике сорбции кремния могут быть использованы при разработке новых катализаторов защитного слоя и моделировании процесса сорбции каталитических ядов из нефтяных фракций защитными слоями катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 23-19-00214.

Литература

[1] Golubev I.S., Dik P.P., Petrov R.V., Mik I.A., Bessonova N.V., Reshetnikov S.I., Noskov A.S. Dynamics of Silicon Sorption on the NiMo/Al₂O₃ Guard Bed Catalyst During Hydrotreating of Diesel. Petroleum Chemistry. 2023. V.63. N10. P.1203–1209. DOI: 10.1134/s0965544123090037

УД-10

Гидроочистка хлорсодержащего термолизного масла на цеолитсодержащих катализаторах

Климов О.В., Надеина К.А., Сайко А.В., Крестьянинова В.С., Ватутина Ю.В., Богомолова Т.С., Саломатина А.А., Мухачёва П.П., Панафидин М.А., Герасимов Е.Ю.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
klm@catalysis.ru

Термолиз смесей пластиковых отходов (СПО) является наиболее рациональным способом их утилизации [1]. Основным продуктом термолиза является смесь жидких углеводородов – термолизное масло (ТМ), при переработке которого возможно получение как компонентов моторных топлив, так и лёгких олефинов - сырья для повторного получения пластиков [1-3]. Обычно СПО содержат до 20% поливинилхлорида, что приводит к получению ТМ с высоким содержанием Cl. При гидроочистке (ГО) таких ТМ на сульфидных Ni(Co)Mo/Al₂O₃ катализаторах образуются продукты, практически не содержащие Cl, однако имеющие высокую концентрацию n-парафинов, высокие температуру застывания и вязкость, что делает их непригодными для использования в качестве компонентов моторных топлив. Концентрация n-парафинов в гидрогенизатах может быть снижена за счёт проведения ГО на катализаторах, дополнительно содержащих цеолиты Y и ZSM-23, имеющие высокую активность в реакциях изомеризации и крекинга.

В настоящей работе изучена гидроочистка хлорсодержащего ТМ на серии катализаторов NiMoP/Al₂O₃-цеолит, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики NiMoP/Al₂O₃-цеолит катализаторов.

Параметр/катализатор	CatZ	CatY	CatYZ
Тип цеолита/% в носителе	ZSM-23/50	Y/25	Y/19; ZSM-23/15
S _{уд} , м ² /g	52	213	167
V _{пор} , см ³ /g	0.22	0.29	0.26
Насыпной вес, g/cm ³	0.95	0.85	0.96
Ni, мас.%	3.0	2.7	2.8
Mo, мас.%	13.1	12.9	12.7
P, мас.%	2.7	2.6	2.7

В качестве сырья ГО использовали смесь ТМ, полученного по методике [3] с прямогонной дизельной фракцией (ДФр) в массовом соотношении 70/30. ГО проводили при 340 и 350°C, 5,0 МПа, LHSV 0,6 ч⁻¹, отношении H₂/сырьё 1000 нм³/м³.

Таблица 2. Характеристики ТМ, ДФр, сырья и продуктов ГО при 340 и 350°C

	ТМ	ДФр	Сырьё	CatZ		CatY		CatYZ	
				340°C	350°C	340°C	350°C	340°C	350°C
Cl, ppm	3200	0	2200	100	50	200	50	150	50
S, ppm	0	5200	1550	65	35	100	80	78	68
N, ppm	0	190	60	16	5	17	5	15	10
T _{95% об} , °C	544	420	531	540	538	537	540	533	541

Содержание гетероатомов и конец кипения ТМ, ДФр, сырья и продуктов ГО при 340 и 350°C, а также их углеводородный состав приведены в таблицах 2 и 3. Остаточные

УД-10

содержания гетероатомов и n-парафинов, а также температура выкипания 95% объёма в продуктах ГО при равных температурах достаточно близки для всех изученных катализаторов. В продуктах ГО, по сравнению с исходным сырьём, отмечено возрастание концентрации изопарафинов на 20,2-26,0%, при снижении концентрации n-парафинов, олефинов и диенов соответственно на 9,8-11,3%; 8,6-10,6% и 3,1-3,2%. Следовательно, изопарафины преимущественно являются продуктами превращения этих углеводородов. По возрастанию активности в изомеризации n-парафинов и гидрированию олефинов катализаторы можно расположить в ряд CatY < CatYZ < CatZ.

Таблица 3. Углеводородный состав ТМ, ДФр, сырья и продуктов ГО при 340 и 350°C

Компонент, %	Н-пар	Нафтен	Ар	ДиПАр	Изопар	Олеф	Диен
ТМ	45,7	3,4	10,2	3,1	17,3	15,8	4,7
ДФр	33,7	15,5	19,7	8,7	22,4	0,1	0
Сырьё	42,1	7,1	13,1	4,8	18,8	11,0	3,3
CatZ 340°C	30,9	3,9	14,8	3,0	44,8	2,4	0,1
CatZ 350°C	30,1	5,5	15,5	2,6	44,4	1,6	0,2
CatY 340°C	32,3	7,1	16,5	4,1	39,5	0,5	0,2
CatY 350°C	31,3	7,8	17,3	3,8	39,0	0,4	0,2
CatYZ 340°C	31,1	7,3	15,0	3,3	41,8	1,3	0,2
CatYZ 350°C	30,8	8,0	15,9	2,9	40,9	1,1	0,1

Катализаторы после ГО были изучены методами HRTEM, XPS и CHNSCI-анализа. Концентрация Cl в катализаторах, выгруженных из реакторов после ГО $0,55 \pm 0,1\%$, что во всех случаях соответствует отложению на катализаторе не более 2,5% от всего Cl, прошедшего через катализатор за время ГО. По результатам картирования элементов из данных HRTEM, Cl преимущественно локализован на частицах Al_2O_3 – там же, где и сульфидный активный компонент, а частицы цеолитов содержат небольшое количество Ni, Mo и Cl. Для всех образцов, энергия связи $Cl2p$ 198,5 eV указывает на взаимодействие Cl с носителем, что подтверждается как данными элементного анализа, где концентрации элементов соответствуют их содержанию в NiMoS-фазе с соотношением Ni:2Mo:4S, так и данными разложения спектров XPS Mo3d, где доля MoS_2 превышает 90%.

Таким образом, ГО на катализаторах NiMoP/ Al_2O_3 -цеолит позволила значительно снизить содержание n-парафинов в гидрогенизатах, а локализация Cl на носителе, а не на частицах активного компонента, позволяет прогнозировать стабильную работу катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-20013 и бюджета Новосибирской области по соглашению № р-5 от 06.04.2022

Литература:

- [1] Panda A, Singh R.K., Mishra D. Renew. Sustain. Energy Rev. 2010; 14:233–48. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>
- [2] Климов О. В., Надеина К. А., Сайко А. В. и др. Эж. и П. России 2023. 27(2), 5–21.
- [3] Klimov O.V., Nadeina K.A., Potapenko O.V. et all. Fuel. 2023. V.349. 128651:1-11. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128651

УД-11

Проблемы и перспективы развития промышленных катализаторов гидрокрекинга в России

Капустин В.М., Вострикова Ю.В.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

vmkapustin@mail.ru

Гидрокрекинг – один из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов, назначением которого является получение из любого углеводородного сырья широкого ассортимента высококачественных компонентов основных нефтепродуктов. Суммарные мощности процесса гидрокрекинга в России более 20 тыс. т/год [1].

Для проведения процесса пригодно любое углеводородное сырье, в том числе бензиновые фракции первичных и вторичных процессов, прямогонные газойли, вакуумные газойли, каталитические газойли, газойли коксования, газойль висбрекинга, деасфальтизат. Соответственно, состав продуктов определяется видом сырья.

В России на сегодняшний день 11 установок гидрокрекинга, которые были построены по технологиям зарубежных компаний – Техасо («Т-Star»), UOP, Chevron:

- 9 установок ГК ВГО (Chevron. Haldor Topsoe, UOP, Shell, Chevron Lummes Global) - АО «ГПН-ОНПЗ», ПАО АНК «Башнефть-Уфанефтехим», ПАО «Славнефть – ЯНОС», АО «ННК-Хабаровский НПЗ», ООО «КИНЕФ», АО «ТАНЕКО», ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефте-переработка», ПАО «Орскнефтеоргсинтез», АО «ТАИФ-НК»
- 2 установки Легкого ГК (Л-24/6, Л-24/8С) - АО «Куйбышевский НПЗ», АО «СНПЗ», Сургутский СЗК

Потребность данных установок в катализаторах для 539,4 т/год.

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной деметаллизации и гидрообессериванию на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностью. Для этой цели в наибольшей степени подходят широкопористые катализаторы на основе алюмосиликатов.

При гидрокрекинге тяжелого нефтяного сырья в трехфазном кипящем слое постоянная активность катализатора также поддерживается периодическим выводом равновесного катализатора из системы и вводом свежего катализатора[2,3].

В России наибольшее распространение получили катализаторы следующих иностранных компаний: UOP (процесс «Unicracking»), Shell, FIN, Chevron, Albemarle, HANUA для различных видов гидрокрекинга [4].

В целях импортозамещения, катализаторные заводы РФ также предлагают различные марки катализаторов гидрокрекинга:

- АО «АЗКиОС»: СГК-1, СГК-5, ГИ-03М, ГКМ-21М, КДМ-10;
- ООО «Стерлитамакский завод катализаторов»: RK442MNi;
- АО «Промкатализ»: СГ-3П.

Наиболее перспективным катализатором для применения в будущем в процессе гидрокрекинга ВГ можно рассматривать пакеты катализаторов, предлагаемых ИК СО РАН.

УД-11

В таблице 1.1 приведены результаты тестирования промышленных пакетов катализаторов Axens, UOP, и ИК СО РАН при условиях, рекомендованных производителями для обеспечения максимального выхода дизельного топлива при однопроходном режиме и средних давлениях).

Таблица 1.2 – Сопоставление основных характеристик современных пакетов импортных катализаторов гидрокрекинга и пакета катализаторов, приготовленных по технологии ИК

Выход продукта при однопроходном режиме гидрокрекинга, масс.%	Пакет катализаторов Axens	Пакет катализаторов UOP/Albemarle	Пакет катализаторов ИК СО РА
Углеводородный газ	2,88	3,67	1,95
Лёгкий бензин (<80 °С)	4,02	8,49	3,79
Тяжёлый бензин (80-180 °С)	10,79	37,65	22,3
Дизельное топливо (180-360 °С)	50,95	38,15	55,48
Остаток (>360 °С)	27,01	8,06	12,35
Конверсия ВГО,%	74,9	93,9	89,7

Видно, что при равных условиях процесса гидрокрекинга на пакете катализаторов по технологии ИК достигается максимальный выход дизельного топлива и минимальное газообразование.

Выводы:

1. В России наибольшим спросом пользовались катализаторы иностранных производителей: UOP, Shell, FIN, Chevron, Albemarle, HAINUA для различных видов гидрокрекинга. На сегодняшний день часть иностранных катализаторов импортозамещают отечественные производители, такие как АО «АЗКиОС», ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» и АО «Промкатализ».

2. Перспективный российский катализатор гидрокрекинга вакуумного газойля – Ni/Mo(W)/Al₂O₃ – цеолит прошел пилотные испытания в ИК СО РАН. В лабораторных условиях, при равных условиях прохода гидрокрекинга этот катализатор обеспечивает глубину конверсии ВГО 82% и выход дизельной фракции 67,5%, что на 4-5% выше, чем на импортном катализаторе.

Литература:

- [1] Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. – М.: Химия, 2013. – 496 с.: ил.
- [2] Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. – М.: Химия, 2015. – 400 с.
- [3] Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30-2021. Переработка нефти. – М.: Бюро НДТ, 2021. – 700 с.
- [4] Обзор рынка катализаторов нефтепереработки в России и странах СНГ [Электронный ресурс]. М.: Инфолайн, 2021. – 258 с.

УД-12

Катализаторы гидрирования растительных масел

Касьянова Л.З.¹, Макиенко С.Г.², Аминова Э.К.¹

1 – *Институт химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО «УГНТУ»*

в г. Стерлитамаке, Стерлитамак, Россия

2 – *АО "Научно-производственная компания "Техногенные материалы"*

kasyanova-liliya@mail.ru

Каталитические процессы являются самыми распространенными в химической и нефтеперерабатывающей промышленности и составляют примерно 85 % от всего объема производства [1].

Гидрированные масла занимают более 70% масло-жировой промышленности в мире. Негидрированные масла обладают способностью прогорать, окисляются из-за наличия двойных связей, в связи, с чем теряют свои вкусовые качества, а также появляется неприятный запах. Процессы гидрирования помогают замедлить старение, позволяют из дешевых масел получить ценные твердые жиры, данная технология лежит в основе производства пищевых маргаринов и технических саломасов. В процессе гидрирования растительных масел применяется наиболее эффективный никелевый катализатор [2-4].

На сегодняшний день производство никелевых катализаторов имеет, широкий спектр применения в процессах: гидрирования непредельных углеводородов, в том числе растительных масел, где используются такие катализаторы марки Nasosel и Pricat иностранных компаний Johnson Matthey (Великобритания), BASF Catalysts (США).

В настоящее время тенденция приобретения катализаторов для гидрирования растительных масел направлена в сторону Индии и Китая. Приведенные примеры подтверждают зависимость отечественных технологии от поставки катализаторов, причем, сегодня уже из не дружественных стран.

Импортные катализаторы представляют собой сплюснутые капли черного цвета, диаметр 5-8 мм, защитной средой активного компонента является тугоплавкий жир. Доля никеля и его производных в пересчете на никель изученных нами импортных образцов составляет 19-22 %. Все проанализированные образцы обладают развитой удельной поверхностью, порядка 140-160 м²/г.

В производимых в России катализаторах активные компоненты, отвечающие за гидрирование растительных масел, находятся в пассивированном состоянии, из-за отсутствия технологии капсулирования.

В России нет технологии капсулирования. Поэтому разработка отечественной технологии капсулирования катализаторов гидрирования растительных масел является одной из первоочередных задач.

УД-12

Перспективным разработчиком технологии капсулирования компания АО «ТНМ», которая совместно с авторами ведет разработки способа получения, активации и капсулирования никелевых катализаторов гидрирования растительных масел.

На сегодняшний день разработан и построен узел активации и капсулирования на пилотной установке на базе АО «ТНМ». Полученные по данной технологии образцы капсулированных никелевых катализаторов испытаны на гидрирующую активность в лаборатории ИХТИ ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Стерлитамак. По результатам исследований капсулированные катализаторы не уступают импортным аналогам.

Литература:

- [1] I.Laake, M.H.Carlsen, J.I.Pedersen, E.Weiderpass, R.Selmer, B.Kirkhus,
- [2] I.T.,M.B.Intake of trans fatty acids from partially hydrogenated vegetable and fish oils and ruminant fat in relation to cancer risk. //Intern. Journal of cancer. - 2013.-Vol. 132.- Issue 6.- P.1389–1403.
- [3] Albert J. Dijkstra, Richard J. Hamilton, Wolf Hamm, Trans Fatty Acids. UK 2008. 244 p.
- [4] Л.М.Рабинович. Гидрогенизация и переэтерификация жиров. Изд. Гиорд, 2013. 244 с.

Оценка возможности получения биоавиакеросинов на отечественных промышленных катализаторах

Ишутенко Д.И.¹, Гуляева Л.А.¹, Юсовский А.В.¹, Потанин Д.А.¹, Никульшин П.А.^{1,2}

1 – АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва, Россия

2 – Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва, Россия

DIIshutenko@vniinp.rosneft.ru

Производство биоавиакеросинов из растительного сырья является одним из интенсивно развивающихся направлений исследований сегодня, что связано с общемировым курсом на декарбонизацию и переход к низкоуглеродной экономике. На сегодняшний день в мире сертифицировано семь технологий получения биоавиакеросина, наибольшее внедрение из которых получила технология HEFA (Hydroprocessed esters and fatty acids) – гидрогенизационная переработка масел, сложных эфиров и жирных кислот.

Для оценки возможности получения SAF-топлив на отечественных промышленных катализаторах были проведены двухстадийные эксперименты по получению SAF-компонента из биосырья 1 и 2 поколений с последующим компаундированием с базовым топливом Jet A-1.

На первой стадии проводили процесс гидродеоксигенации возобновляемого маслосодержащего сырья на промышленном гидрогенизационном катализаторе в проточных условиях при следующих технологических параметрах: давление 6-10 МПа, температура 320-380 °С, ОСПС 0,5-1,5 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье 600-1000 нм³/м³. Для поддержания сульфидной формы катализатора в сырье добавляли ДМДС. Полученный гидрогенизат I характеризовался отсутствием кислород-содержащих соединений и узким распределением *n*-парафиновых углеводородов, преимущественно с 15-19 атомами углерода в цепи (рис. 1).

На второй стадии гидрогенизат I подвергали процессу селективного гидрокрекинга/гидродепарафинизации на промышленном катализаторе в проточных условиях при следующих технологических параметрах: давление 6-10 МПа, температура 320-380 °С, ОСПС 1,0-3,0 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье 600-1000 нм³/м³. Гидрогенизат II характеризовался более широким распределением парафиновых углеводородов (рис. 1), полученным за счет реакций гидрокрекинга.

Для получения образца SAF-компонентов гидрогенизат II был подвергнут фракционированию на установке АРН-2 с выделением широкой фракции, пределы выкипания которой были подобраны таким образом, чтобы максимально соответствовать по фракционному составу и основным физико-химическим характеристикам базовому топливу Jet A-1. Выделенная фракция вводилась в базовое

УД-13

топливо Jet A-1 в количестве 30 %, 40 %, 50 % масс. Приготовленные образцы были испытаны на соответствие техническим требованиям ASTM D7566-21, ASTM D1655-21с и Def Stan 91-091 Issue 12.

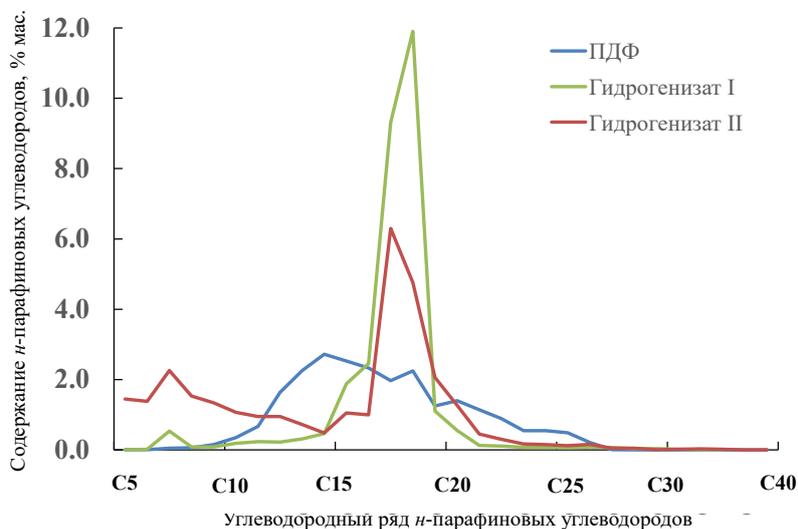


Рис. 1. Распределение n-парафинов в гидрогенизатах двухстадийного процесса получения SAF-топлив

Все исследованные смесевые образцы удовлетворяют требованиям международных стандартов. Для дальнейших исследований по определению приемистости к функциональных присадок был выбран смесевой образец с максимальным содержанием (50%) SAF-компонента. Были исследованы следующие типы присадок к топливам для реактивных двигателей: противоизносная, антиокислительная и антистатическая, которые вводились в образцы топлив в наиболее типичных концентрациях. Установлено, что введение противоизносной присадки в образец улучшает смазывающую способность топлива, не оказывая отрицательного воздействия на остальные показатели. Введение антиокислительной присадки не влияет на физико-химические и эксплуатационные характеристики образца. Для антистатической присадки определена максимально возможная концентрация, связанная с превышением нормы для показателя «удельная электрическая проводимость».

Установлена возможность производства биоавиакеросина, удовлетворяющего требованиям зарубежных спецификаций, с использованием отечественных промышленных катализаторов гидрогенизационных процессов.

**Катализаторы на основе природных и синтетических алюмосиликатов
для гидропроцессов**

Глотов А.П.

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
glotov.a@gubkin.ru*

Производство топлив и базовых масел, отвечающих современным эксплуатационным и экологическим требованиям, невозможно без каталитических гидропроцессов вторичной переработки нефти. В составе катализаторов чаще используют синтетические оксид алюминия или, в случае бифункциональных систем, алюмосиликаты. В последнее время наблюдается тенденция по вовлечению алюмосиликатов естественного происхождения в создание композитных материалов на их основе и использованию в катализе. К таким материалам относится галлуазит, который представляет собой природные многослойные алюмосиликатные нанотрубки с внутренним диаметром 10-20 нм и длиной 0,5-1,5 мкм, состоящие из слоев оксидов алюминия и кремния, разделенных молекулами воды [1]. Уникальное строение (внешняя и внутренняя поверхности образованы соответственно из тетраэдров диоксида кремния и оксида алюминия) открывает широкие возможности для их направленной модификации, а также позволяет вводить наночастицы металлов непосредственно во внутреннюю полость нанотрубок. Отдельно надо отметить, что композитные материалы на основе природных и синтетических алюмосиликатов сочетают в себе их свойства, а применение в качестве компонентов катализаторов целесообразно с экономической точки зрения (галлуазит на порядок дешевле своих синтетических аналогов).

В данной работе представлены исследования лаборатории наноструктурированных материалов и каталитических процессов переработки углеродсодержащего сырья кафедры физической и коллоидной химии Губкинского университета, посвященные дизайну наноструктурированных катализаторов на основе природных и синтетических упорядоченных алюмосиликатов.

Предложена стратегия модификации алюмосиликатных нанотрубок галлуазита для направленного синтеза наночастиц металлов (Ru, Pt, Ni, Mo, Pd) во внутренней полости или на внешней поверхности [1]. Предложены способы увеличения удельной площади поверхности галлуазита за счет создания композитных материалов (MCM-41/галлуазит), в которых алюмосиликатные нанотрубки выступают в качестве армирующего вещества, а на их внешней поверхности сформирована фаза упорядоченного мезопористого оксида кремния. Такие системы изучены в гидроочистке средне-дистиллятных фракций ($T=340$ °C, $P_{H_2}=4,0$ МПа, $ОСПС=1,0-3,0$ ч⁻¹, $КЦ=400$ нл/л). Установлено, что полученный CoMoS/MCM-41/галлуазит+Al₂O₃ катализатор позволяет снизить содержание серы в

УД-14

гидрогенизате до ультранизких значений и уменьшить содержание полициклических ароматических углеводородов до 0,7 %мас. При этом показано, что нанотрубки галлуазита выполняют роль транспортных пор, за счет чего облегчается диффузия «громоздких» молекул к активным центрам катализатора [2].

Предложена концепция нанореакторов на основе гидрофобизированных и деалюминированных нанотрубок, в которых частицы активной фазы интеркалированы во внутреннюю полость галлуазита. Впервые изучено деалюминирование галлуазита для улучшения его текстурных свойств (в два раза больше удельная площадь поверхности и диаметр пор) и кислотности. Показано, что при деалюминировании нанотрубок создаются дефекты в структуре галлуазита, приводящие к образованию новых связей Si-O-Al и, как следствие, увеличению числа кислотных центров Бренстеда и Льюиса в 2 и 3 раза соответственно. Установлено, что такие системы активны (количественная конверсия субстрата со 100% селективностью по нафтеновому продукту) в гидрировании ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол) в «мягких условиях» ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2}=3,0\text{ МПа}$, мольное соотношение субстрат/металл=2000) в двухфазной системе, содержащей воду, а также в гидродеоксигенации модельного компонента термодеструкции лигнина – гваякола [3].

Предложен способ синтеза микро-мезопористых цеолитов типа MFI и MOR с использованием нанотрубок в качестве предшественников кремния и алюминия для формирования микропористого каркаса цеолита, а также в качестве «твердого» структурообразующего агента для образования мезо-пор. Платиновые катализаторы на их основе изучены в изомеризации фракции C-8 риформинга ($T=360-420\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2}=1,0\text{ МПа}$, $OSPC=2,0-6,0\text{ ч}^{-1}$, $KЦ=800-1200\text{ нл/л}$) и показано, что ксилолы превращаются по двум маршрутам: мономолекулярному в микро-порах и бимолекулярному в мезо-порах катализатора [4-5].

Благодарности: Работа выполнена за счет средств РФ (проект №24-79-10084, <https://rscf.ru/project/24-79-10084/>). Автор выражает благодарность всем членам коллектива, участвовавшим в проведении исследований.

Литература:

- [1] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Yu. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50, P. 9240-9277.
- [2] Vinogradov N., Pimerzin Al., Vutolkina A., Glotov A. // Materials Today Chemistry. 2024. V. 36, № 101941.
- [3] Zasyalov G., Vutolkina A., Klimovsky V., Abramov E., Vinokurov V., Glotov A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2024. V.342, № 123425.
- [4] Demikhova N., Rubtsova M., Kireev G., Cherednichenko K., Vinokurov V., Glotov A. // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 453, P. 139581.
- [5] Kireev G., Demikhova N., Rubtsova, M., Vinokurov V., Glotov, A. // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 476, P. 146597.

Селективное гидрирование карбонильных соединений различной структуры на катализаторах Pd/MgAlOx

Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Терехова Е.Н.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

obelska@ihcp.ru

Гидрирование ароматических и ненасыщенных альдегидов в спирты различного состава является важной научной и технологической задачей, а достигаемые уровни селективности зависят как от геометрической структуры исходного субстрата, так и от природы, дисперсного, электронного состояния активного металла, кислотно-основных, текстурных свойств катализатора. Одними из перспективных материалов для синтеза носителей с регулируемыми свойствами являются слоистые двойные гидроксиды состава $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$. Варьирование соотношения Mg/Al, природы анионов в межслоевом пространстве, введение в структуру СДГ модифицирующих компонентов позволяют достигать необходимых адсорбционных и кислотно-основных характеристик носителя и заданное дисперсное, электронное состояние металла. В работе представлены данные о влиянии метода синтеза MgAl-СДГ, как предшественника носителя (соосаждение и механохимический), соотношения Mg/Al, природы межслоевого аниона (CO_3^{2-} , OH^-) на состояние нанесенного палладия и свойства катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования бензальдегида, фурфурола, кротонового, коричневого альдегидов.

Установлено, что палладиевые катализаторы на основе MgAl-СДГ обеспечивают высокую конверсию (80%) бензальдегида в мягких условиях (40-80 °С, 0.5 МПа) с селективным образованием бензилового спирта; в составе продуктов отсутствуют толуол и продукты взаимодействия субстрата с растворителем этанолом. В тех же условиях реакции конверсия кротонового альдегида превышала 98%, а селективность катализаторов в гидрировании двойной связи и/или карбонильной группы зависела от дисперсного состояния палладия, кислотно-основных свойств поверхности, метода синтеза СДГ. Так, при использовании механохимического метода синтеза получен катализатор 1%Pd/MgAlOx(OH)-2, обеспечивающий селективное образование бутанала при полной конверсии исходного субстрата. Максимальная селективность по бутенолу наблюдалась при увеличении основности катализатора и температуры реакции. При гидрировании коричневого альдегида конверсия определялась дисперсностью нанесенного палладия, а основным продуктом гидрирования являлся гидрокоричный альдегид. При проведении выбранных реакций было продемонстрировано, что твердофазный механохимический метод является эффективным, более экологичным, а катализаторы на его основе не уступают, а часто превосходят, по текстурным характеристикам, активности и селективности образцы, полученные с использованием традиционного метода соосаждения.

УД-15

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR 2024-0039). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов”.

УД-16

Разложение аммиака на Co, Ni и Fe катализаторах

Яковенко Р.Е.¹, Салиев А.Н.¹, Краснякова Т.В.^{1,2}, Волик А.В.¹, Митченко С.А.^{1,2},
Дульнев А.В.³, Савостьянов А.П.¹

1 – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

2 – Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко,
Донецк, Россия

3 – ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Россия
savostap@mail.ru

Перспективным способом аккумулярования водорода является синтез и последующее разложение «лабильных» химических соединений: метанола, синтетических углеводородов, аммиака. Значительную ёмкость по водороду (17,6 %) имеет аммиак. Регенерация водорода из аммиака осуществляется путём его разложения на N_2 и H_2 в присутствии катализаторов - моно- и биметаллических систем [1]. Внимание исследователей сосредоточено в основном на рутениевых катализаторах, как наиболее активных [2]. Высокая стоимость и ограниченная доступность Ru в сочетании с быстрой дезактивацией сдерживает его широкое применение в промышленности [3]. Практический интерес представляют катализаторы на основе переходных металлов Co, Ni и Fe.

Выполнены исследования физико-химических и каталитических свойств Co, Ni и Fe композиций на SiO_2 . Повышенную активность проявили катализаторы на основе кобальта. Самым активным оказался кобальтовый катализатор, промотированный рутением (Ru 1 %) – степень конверсии NH_3 при температуре 550 °C составила 98.5 %. Конверсию 96.3 % обеспечивает Co катализатор, промотированный Al_2O_3 . Практически одинаковую активность этих систем обуславливает сходство характеристик катализаторов – совпадение степени восстановления кобальта, близость удельной поверхности и размеров кристаллитов Co^0 . Эффективность указанных катализаторов, вероятно, является следствием высокой степени восстановления Co и оптимальности размеров наночастиц металлического кобальта, которые попадают в интервал 10-20 нм [4]

Система $Co-Al_2O_3/SiO_2$, используемая в процессе синтеза углеводородов из CO и H_2 , позволяет достигнуть степени разложения аммиака более 95% при температуре 550 °C и выше ($OSG=3000\text{ ч}^{-1}$, давление 0,1 МПа); энергия активации процесса составляет 66.3 ± 8.7 кДж/моль. Введение в состав катализатора цеолитной составляющей (гибридный катализатор) привело к повышению удельной каталитической активности кобальта, ожидаемой от повышения кислотности поверхности, соответственно, адсорбционной способности по аммиаку и близким расположением кислотных центров цеолита и активных центров кобальта. Активация катализатора путем циклической обработки «восстановление-окисление-восстановление» (ROR) и традиционным

УД-16

методом восстановления кобальта водородом (R) приводит к образованию кобальта в ГЦК структуре; режим активации «гидрирование-карбидизация-гидрирование» (RCR) содействует образованию фазы ГПУ. Реакция разложения аммиака оказалась практически нечувствительной к указанным процедурам активации. Эффективная энергия активации для всех катализаторов в пределах экспериментальных ошибок совпадает. Катализатор R практически не теряет своей первоначальной активности в течение 500 ч непрерывной работы.

В качестве катализаторов на основе Ni и Fe использованы промышленные образцы: никелевые НИАП-03-01 (катализатор паровой конверсии углеводородных газов) и НИАП-07-01 (катализатор метанирования); железосодержащий катализатор синтеза аммиака AmoMax 10, поставляемый компанией Clariant [5]. С ростом температуры степень превращения, и, соответственно, производительность по водороду во всех каталитических системах увеличиваются. Активность катализаторов в протестированном температурном интервале растет в ряду НИАП-03-01 < НИАП-07-01 < Co-Al₂O₃/SiO₂ < AmoMax 10. Максимальную эффективную энергию активации 100 ± 14 кДж/моль демонстрирует катализатор AmoMax 10, его активность быстрее растет с температурой, чем у всех остальных катализаторов. Практически 100 % конверсия достигается уже при 500 °С, тогда как в других системах при этой температуре она не превышает 70 %.

В условиях импортозамещения имеющиеся отечественные катализаторы потенциально пригодны для получения водорода путем диссоциации аммиака. Разработанный нами Co-Al₂O₃/SiO₂ демонстрирует максимальную конверсию среди протестированных в работе катализаторов отечественного производства.

Выполнены материально-энергетические расчёты установки по разложению аммиака с использованием разработанного кобальтового катализатора и реакторов разложения, эксплуатируемых в адиабатическом и аллотермическом режимах с рекуперацией тепла продуктов разложения. Степень использования аммиака для получения водорода составила 78 %.

Благодарности: Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Научно-инновационный кластер «Контрактный R&D центр» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Литература:

- [1] Савостьянов А.П., Кравченко О.А. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 1 (209). С. 50-55.
- [2] Le T.A., Do Q.C., Kim Y., Kim T.W., Chae H.J. // Korean Journal of Chemical Engineering. 2021. V. 38. № 6. P. 1087.
- [3] Li G., Yu X., Yin F., Lei Z., Zhang H., He X. // Catalysis Today. 2022. V. 402. P. 45.
- [4] Яковенко Р.Е., Краснякова Т.В., Салиев А.Н., Шилов М.А., Волик А.В., Савостьянов А.П., Митченко С.А. Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. С. 203-215.
- [5] Яковенко Р.Е., Краснякова Т.В., Дульнев А.В., Салиев А.Н., Шилов М.А., Волик А.В., Савостьянов А.П., Митченко С.А. Катализ в промышленности. 2023. Т. 23. № 3. С. 32-42.

Хемосорбционно-каталитическое разложение сероводорода на водород и серу с окислительной регенерацией хемосорбента

Загоруйко А.¹, Микенин П.¹, Голяшова К.¹, Кондрашев Д.², Чудакова М.³, Попов М.⁴, Клейменов А.⁵

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

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

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

5 – ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия
zagor@catalysis.ru

Разложение сероводорода на элементы по реакции



является перспективным вариантом получения водорода для экологически чистой энергетики и иных применений с одновременным решением проблемы утилизации высокотоксичного H_2S . Однако, эта реакция имеет существенные равновесные ограничения, которые требуют для ее реализации в стационарном процессе применения сверхвысоких температур (более 1000°C). Нестационарные подходы, основанные на целенаправленном создании нестационарных условий в слоях катализатора, позволяют создавать принципиально новые технологии, отличающиеся высокой эффективностью, пониженной энергоемкостью, новыми возможностями по управлению тепловыми режимами осуществления каталитических реакций, а также обхода стационарных термодинамических ограничений [1,2].

Работа посвящена разработке динамической хемосорбционно-каталитической технологии разложения сероводорода на элементы, которая включает в себя технологически разделенные стадии хемосорбции H_2S на сульфидах переходных металлов, в частности сульфида железа, с образованием дисульфида железа и водорода с периодической регенерацией хемосорбента при повышенной температуре с образованием серы:

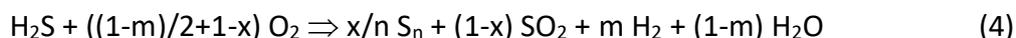


Ранее [3] было показано, что реакция (2) хорошо обусловлена в области низких температур, а реакция (3) при высоких температурах. Эксперименты [4] показали, что такой подход дает возможность получать выход водорода и серы заметно выше стационарного равновесного предела для реакции (1). Моделирование процесса [5] показало возможность достижения практического полного разложения H_2S на водород и серу при умеренных температурах (не более $600\text{--}650^\circ\text{C}$) в двухреакторной схеме с реверсом потока.

Для снижения энергоемкости такой технологии был предложен вариант процесса, в котором регенерация хемосорбента производится с использованием кислородсодержащего регенерирующего газа. При этом в слое протекает высокоэкзотермичная реакция окисления сульфида железа кислородом, за счет чего в слое

УД-17

формируется суперадиабатическая тепловая волна. Максимальная температура в такой волне может достигать 600-700°C, что достаточно для эффективного разложения FeS₂ по реакции (3). Суммарное превращение в процессе описывается схемой:



Предложенный процесс отличается низкой энергоемкостью, он не нуждается в постоянном использовании внешних энергоресурсов.

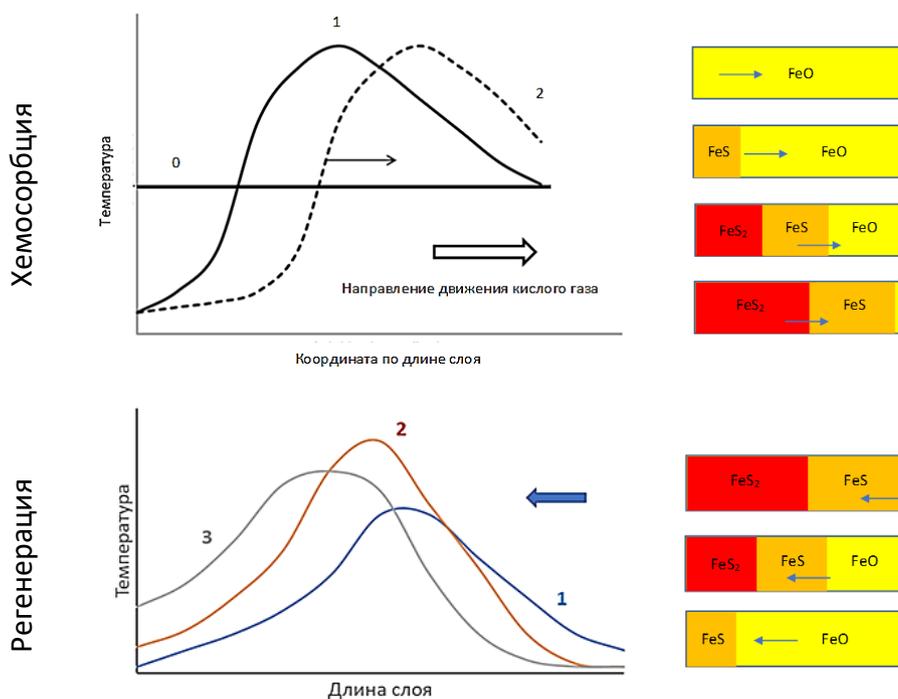


Рис.1. Эволюция распределения температуры и состава хемосорбента в ходе циклов хемосорбции H₂S и регенерации в токе кислород-содержащего газа.

Было экспериментально показано, что окислительная регенерация полностью восстанавливает исходные свойства катализатора-хемосорбента. Процесс эффективно функционирует не только на чистых H₂S-содержащих газах, но и может применяться на кислых газах более сложного состава, в том числе в присутствии легких парафинов, углекислого газа и паров воды. Эффективность получения водорода возрастает с ростом исходной концентрации H₂S и ростом рабочего давления.

Литература:

- [1] Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск, Наука, 1987.
- [2] А.Н.Загоруйко. Успехи химии, т.76, №7, 2007, с.691-706.
- [3] A.Zagoruiko, Catalysis Today, V.329, 2019, pp.171-176.
- [4] Zagoruiko A., Mikenin P. Catalysis Today, 378, 2021, pp.176-188.
- [5] Zagoruiko A. , Mikenin P. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2022. V.181. 109169:1-15.

Катализаторы дегидрирования муравьиной кислоты

Булусhev Д.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
 Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
 dmitri.bulushev@catalysis.ru

Муравьиная кислота (МК) содержит 53.4 г/л водорода, что в 1.7 раз превышает содержание молекулярного H_2 при давлении 350 бар. Водород может быть получен из этой кислоты разложением с использованием катализаторов. Несмотря на то, что МК содержит меньше водорода, чем метанол, и цена на неё выше, она не является такой токсичной и её разложение с образованием H_2 может быть осуществлено при более низких температурах по крайней мере на Pd катализаторах (Рис. 1). При этом одновременное образование CO_2 не является проблемой, так как МК можно получить при низких температурах из различных типов возобновляемой биомассы каталитическим гидролизом/окислением [1, 2] или гидрированием CO_2 [3].

В данном докладе обсуждаются пути увеличения выхода H_2 из муравьиной кислоты для различных катализаторов. Важным вопросом является выбор активного компонента катализатора. Кроме традиционных нанесенных металлов (Pd, Pt, Au, Ni, Cu, Ir, Ru и др.) используют нанесенные сульфиды и карбиды молибдена (MoS_2 , MoC_2). Показано, что необходима очень высокая дисперсность активного компонента всех этих катализаторов. Дополнительно MoS_2 и MoC_2 могут быть допированы вышеуказанными металлами.

Другим важным фактором является природа носителя. Так, был обнаружен сильный эффект влияния природы оксидного носителя (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO) на каталитические свойства Au-содержащих катализаторов при одном и том же среднем

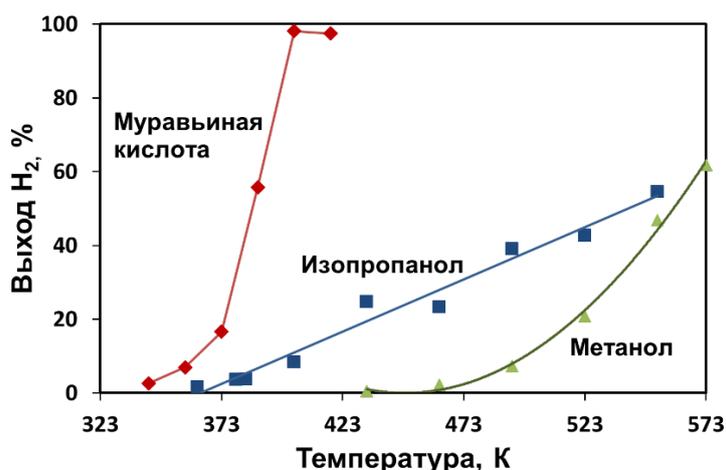


Рис. 1. Выход водорода в зависимости от природы жидкого носителя водорода при разложении на 1 вес% Pd/C катализаторе (2 об% $HCOOH/He$)

размере наночастиц металла (2.7 нм) [4]. Показано, что самым активным и селективным катализатором является Au/ Al_2O_3 .

УД-18

Перспективными носителями для катализаторов разложения МК являются носители на основе углерода. Их допирование азотом приводит не только к увеличению скорости реакции, но и к увеличению селективности и стабильности катализаторов. Внедрение азота может проводиться, например, пост-нанесением меламина [5] с последующим пиролизом последнего на углеродном носителе. При этом улучшение каталитических свойств происходит вследствие формирования новых активных центров – изолированных атомов металла, стабилизированных атомами азота носителя. Показано, что эти центры являются более стабильными, чем атомы металла на поверхности наночастиц металлов, вследствие высокой энергии связи их с атомами азота носителя. Структура таких центров была определена с использованием EXAFS.

Другим подходом для улучшения каталитических свойств является использование промоторов. Так, очень сильное уменьшение температуры реакции наблюдалось для Pd/C катализатора (~3.6 нм) после нанесения ионов калия [6]. При этом содержание CO в продуктах реакции составляло менее 30 ppm. Был изучен также эффект допирования Au катализатора, нанесенного на одностенные углеродные трубки, органическим макроциклом (кукурбит[6]урил) [7]. Аналогично эффекту ионов калия происходило значительное снижение температуры реакции на 60 K. Результаты для промотирования калием и кукурбитурилом были объяснены быстрым отрывом атома водорода от молекулы МК и образованием ионов формиата. Это было подтверждено методом ИК спектроскопии. Формиат легко превращается в H₂ и CO₂ на поверхности металлических наночастиц Pd или Au.

Важно, что МК является носителем водорода и может быть использована прямо для восстановления материалов или для гидрирования органических веществ вместо молекулярного водорода, транспортировка и хранение которого очень затруднены. Для таких реакций получение водорода из МК может являться лимитирующим этапом, и поэтому необходимы катализаторы, которые позволят ускорить этот этап.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-73-00048).

Литература:

- [1] Bulushev D.A., Ross J.R.H. // ChemSusChem. 2018. V.11, P. 821-836.
- [2] N. Gromov, T. Medvedeva, et al. // Renewable Energy. 2024. V.220, N. 119534.
- [3] D.A. Bulushev, J.R.H. Ross // Catalysis Reviews. 2018. V.60, P. 566-593.
- [4] M. Zacharska, A.L. Chuvilin, et al. // Catalysis Science & Technology, 2016. V.6, P. 6853-6860.
- [5] F.S. Golub, E.Y. Gerasimov, et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V.48, P. 22439-22452.
- [6] L. Jia, D.A. Bulushev, et al. // Applied Catalysis B-Environmental. 2014. V.160, P. 35-43.
- [7] D.A. Bulushev, G.N. Chekhova, et al. // Materials Today Energy, 2022. V.26, N. 100998.

Получение низкозастывающего дизельного топлива из смесевых отходов пластика

Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Надеина К.А., Саломатина А.А., Климов О.В.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
bts@catalysis.ru

Широкое применение пластика в различных отраслях промышленности привело не только к увеличению объемов его производства в последние десятилетия, но и к стремительному росту накопления пластиковых отходов. При этом, как известно, после предварительной сортировки на переработку отправляется лишь $\frac{1}{4}$ всех отходов [1]. Наиболее перспективными вариантами переработки пластиковых отходов в настоящее время являются технологии, позволяющие из смеси пластиков различного химического состава получать один целевой продукт, который по ряду основных характеристик схож с традиционной природной нефтью. Это делает возможным вовлечение отходов пластика, как продукта нефтехимической промышленности, в процессы нефтепереработки путем включения их в известные гидропроцессы с получением топлив или других химических продуктов. Одной из таких технологий является термолиз – термическое разложение в бескислородной среде с образованием термолизного масла (ТМ), представляющего собой смесь углеводородов с различными температурами кипения [2]. В работах [2,3] было показано, что ТМ может быть включено в процессы гидроочистки, а полученный гидроочищенный продукт использоваться в качестве сырья каталитического крекинга. При этом показано, что после гидроочистки смеси, содержащей ТМ, значительно повышается содержание высококипящих n-парафинов, образующихся в результате гидрирования непредельных соединений, что обуславливает потенциал использования продуктов гидроочистки ТМ в качестве сырья для каталитического процесса депарафинизации (ДП).

Целью данной работы было изучение принципиальной возможности вовлечения продуктов гидроочистки ТМ в каталитический процесс депарафинизации для получения низкозастывающего дизельного топлива. Для этого в ходе работы выполнен синтез ТМ из смеси полимеров, аналогичной по соотношению содержания пластика в российских твердых коммунальных отходах. Далее готовили смесь 80 масс.% ТМ + 20 масс.% прямогонного вакуумного газойля (ВГО), которую подвергали гидроочистке в условиях, характерных для гидроочистки сырья каталитического крекинга на российских нефтеперерабатывающих заводах. Затем наработанный продукт гидроочистки использовали в качестве сырья для ДП совместно с гидроочищенной дизельной фракцией в соотношении 30:70. Процесс ДП проводили при двух режимах: $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 4.0 \text{ МПа}$ и $T = 360^{\circ}\text{C}$, $P = 5.0 \text{ МПа}$ при неизменных $\text{ОСПС} = 1.0 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ Нл/л}$ на промышленных отечественных катализаторах депарафинизации и гидроочистки с их

УД-19

послойной загрузкой в реакторе. Исходное сырье и полученные депарафинированные продукты были исследованы комплексом физико-химических методов, результаты которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики сырья и продуктов процесса депарафинизации

Характеристика	Сырье ДП	Продукт ДП 350°C (4.0 МПа)	Продукт ДП 360°C (5.0 МПа)
Содержание серы, ppm	28	11	4
Содержание азота, ppm	11	1	1
Плотность, кг/м ³ (при температуре):	791 (80°C)	866 (15°C)	864 (15°C)
Фракционный состав, масс. %			
0-180°C	4.7	5.2	11.9
180-360°C	63.2	68.9	64.0
360-650°C	32.2	25.9	24.2
Предельная температура фильтруемости, °C	не опр.	-26	-30
Температура застывания, °C	+50	-32	-38
Содержание n-алканов, масс. %	28.4	2.8	2.4

Согласно полученным данным было установлено, что n-алканы, присутствующие в сырье, подвергаются практически полному превращению, что обуславливает улучшение низкотемпературных свойств получаемого продукта. Температура застывания полученных продуктов составила -32°C и -38°C, что более чем на 80°C ниже относительно исходного сырья. Кроме того, в процессе депарафинизации в получаемом продукте удалось снизить остаточное содержание серы и азота, а также долю фракции, выкипающей выше 360°C.

Таким образом, продукт гидроочистки термолизного масла, получаемого из смеси пластмасс, благодаря высокому содержанию парафинов нормального строения, имеет перспективу вовлечения во вторичную переработку – в процесс каталитической депарафинизации. Полученный результат отлично вписывается в современную тенденцию отечественных нефтеперерабатывающих заводов, основанную на углублении качества нефтепереработки и увеличении темпов производства высококачественных топлив при вовлечении в переработку «сложного» сырья, обеспечения экологической безопасности и снижения воздействия на окружающую среду.

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

Литература:

- [1] Гавриленко В.А. // Neftegas.RU. 2020. №.3. С. 24-28.
- [2] Климов О.В. и др. // Экология и промышленность России. 2023. №2. С. 15-21.
- [3] Klimov O.V. et al. // Fuel. 2023. V. 349. 128651.

УД-20

Многофункциональные автоматизированные установки для испытания катализаторов гидропроцессов в нефтепереработке и нефтехимии

Воловиков А.Ю.

ООО «АРСКА ТЕК», Санкт-Петербург, Россия

arska@arskatech.com

В настоящее время в промышленности наблюдается уход проверенных поставщиков катализаторов и реагентов, что создает существенные проблемы для нефтехимических процессов. Отсутствие проверенных отечественных аналогов усиливает эти проблемы, увеличивая риски при использовании непроверенных катализаторов. Это вызывает необходимость в создании и испытании новых катализаторов и реагентов в условиях реального производства для обеспечения стабильности и эффективности производственных процессов. Актуальность разработки также подкрепляется необходимостью минимизации финансовых потерь и рисков, связанных с использованием новых, не проверенных и не испытанных ранее катализаторов и реагентов.

Проблема заключается в необходимости оценки влияния составов сырья и реагентов на качество конечных продуктов, а также в подборе оптимальных катализаторов и реагентов для нефтехимических процессов. Современные исследования в области испытаний катализаторов в заводских условиях достаточно ограничены. Необходимость проведения испытаний в условиях непрерывного режима, который можно обеспечить только на территориях крупных производств, остается недостаточно изученной. Основные направления исследований включают разработку методов испытаний катализаторов и реагентов в реальных производственных условиях и оптимизацию параметров технологического режима.

Целью данной работы является разработка и внедрение компанией «АРСКА ТЕК» собственных установок для испытаний катализаторов в заводских условиях, которые позволят минимизировать риски и финансовые потери при использовании новых катализаторов и реагентов.

ООО «АРСКА ТЕК» специализируется на разработке химических технологий, производстве пилотных и опытно-промышленных установок, сервисе катализаторных систем. Компания предоставляет комплексные решения для проведения испытаний катализаторов и реагентов в реальных производственных условиях.

Задачи работы включают:

1. Оценку влияния составов сырья и реагентов на качество конечных продуктов.
2. Подбор катализаторов и реагентов и наработка продукта для проведения испытаний и аналитических исследований.
3. Определение материального и энергетического балансов.
4. Оптимизацию параметров технологического режима.

УД-20

5. Сбор исходных данных для проектирования установок.

Объектом исследования являются катализаторы и реагенты, используемые в нефтехимических процессах. Предметом исследования является методика испытаний этих катализаторов и реагентов в заводских условиях, а также разработка и оптимизация установок для проведения таких испытаний.

Новизна разработки заключается в создании мобильных установок, которые могут перемещаться между различными заводами и подключаться к технологическим трубопроводам предприятия. Установки позволяют проводить непрерывный анализ сырья и продуктов, а испытания ведутся автономно с минимальным привлечением операционного персонала. Важным аспектом является возможность кастомизации оборудования установки и параметров работы под потребности конкретного клиента. Вклад компании-разработчика включает разработку данных установок, внедрение их в производственные процессы и оптимизацию параметров испытаний, что значительно повышает эффективность и безопасность производств.

На данный момент наши установки находятся в стадии апробации на ведущих нефтехимических предприятиях, где они демонстрируют высокую эффективность и надежность.

Разработка технологии производства активного оксида алюминия для осушки различных технологических газов в том числе азота

Насуллаев Х.А.¹, Гуломов Ш.Т.², Юнусов М.П.¹, Джалалова Ш.Б.¹, Мустафоев Б.Ж.³,
Абдурахманова И.С.⁴, Турдиева Д.П.¹

*1 – Узбекский химико-фармацевтический научно-исследовательский институт,
Ташкент, Узбекистан*

2 – Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

3 – Бухарский нефтеперерабатывающий завод, Бухара, Узбекистан

4 – Ангренский университет, Ангрен, Узбекистан

kh.a.nasullaev@gmail.com

Переработка природного газа и нефти в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью, которая занимает одно из ведущих мест в экономике Республики Узбекистан, невозможна без применения большого количества адсорбентов и катализаторов, как правило, импортного производства. По мере дезактивации, адсорбенты и катализаторы переходят в категорию токсичных отходов производства, требующих особых условий хранения для обеспечения экологической безопасности. Для предприятий Узбекистана, решение проблемы получения гидроксида алюминия из многотоннажных отработанных адсорбентов позволит организовать производство отечественных катализаторов гидродесульфирования углеводородного сырья и алюмооксидных адсорбентов очистки технологических газов, востребованных в нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности. В связи с этим нами поставлена цель разработки технологии получения псевдобемита путем глубокой переработки алюмооксидных адсорбентов, отработанных в процессе очистки газов, отходящих с установки риформинга нефти. В результате выполнения цели: определены научно-практические основы переработки отработанных алюмооксидных адсорбентов в псевдобемит, необходимый для производства адсорбентов и катализаторов, используемых на предприятиях нефтегазопереработки; синтезированы адсорбенты с текстурными и адсорбционными характеристиками приемлемыми для промышленного использования, в частности осушки рециклов азота на установке риформинга Бухарского НПЗ, взамен импортного адсорбента Axisorb A; разработаны состав и технология производства алюмооксидных носителей катализаторов процессов гидроочистки тяжелого нефтяного сырья, на основе гидроксидов алюминия полученных из техногенных отходов; разработана и реализована на Опытно-экспериментальном производстве УзКФИТИ технологическая схема переработки отработанных адсорбентов по сульфатно-аммиачному способу в псевдобемит с получением на его основе адсорбента для процесса осушки рециклов азота.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство Инновационного Развития РУз., проект № ИЗ-2017091565.

Генезис массивных Ni-Mo-W катализаторов гидроочистки при формировании гранул

Данилова И.Г., Надеина К.С., Мухачева П.П., Ватутина Ю.В., Панафидин М.А.,
Пахарукова В.П., Будуква С.В., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
danig@catalysis.ru

Массивные катализаторы на основе сульфидов Mo(W), промотированные атомами Ni(Co), последние 20 лет рассматриваются в качестве перспективных катализаторов для повышения эффективности гидроочистки тяжелого углеводородного сырья. Среди методов синтеза оксидных предшественников, в данной работе выбрана распылительная сушка раствора, содержащего комплексные соединения активных металлов [1], одним из достоинств которой является возможность получать равномерное распределение компонентов по объему образца [2]. Цель данной работы – изучить взаимодействие компонентов на всех этапах синтеза (от растворов до оксидного предшественника и гранулированного катализатора), определить влияние состава и термообработок на свойства и активность катализатора в сульфидной форме.

NiMoW двух- и трех- компонентные предшественники (с отношением Ni/Mo/W = 1/1/0; 1/0/1 и 1/0,5/0,5) были синтезированы из гидроксида никеля, парамолибдата и метавольфрамата аммония в присутствии лимонной кислоты по методике [1]. Высушенные образцы разлагали в токе воздуха при $T_1=300^\circ\text{C}$ с получением аморфных предшественников и предшественников с различной степенью кристаллизации фаз (при $T_1=450$ и 500°C), по данным РФА. Гранулированные катализаторы готовили путем экструзии пластичной пасты, состоящей из прокаленного NiMoW- T_1 предшественника, связующего - псевдобемита (30 вес.%) и пептизатора - азотной кислоты. Экструдаты прокаливали при температуре $T_2=120-500^\circ\text{C}$ с шагом $50-100^\circ\text{C}$ и обозначали NiMoW- $T_1/\text{AlOOH}-T_2$. Превращение активного компонента на всех этапах синтеза от растворов до прокаленных предшественников и гранулированных катализаторов было прослежено с помощью ИК, КР и УФ-Вид спектроскопии, РФА и термического анализа. Обнаружено, что метавольфрагат аммония в растворе почти не взаимодействует с компонентами, а при 300°C перестраивается с образованием $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ со структурой Кеггина. При прокалке 500°C формируется смесь NiWO_4 и WO_3 , который образует твердый раствор с молибдатом никеля в трехкомпонентном предшественнике. Ионы никеля и молибдат ионы, напротив, в растворе образуют цитратные комплексы, остающиеся при $T_1=300^\circ\text{C}$ в изолированном состоянии в органической аморфной матрице, содержащей смесь полиенового кокса, аморфного углерода, неразложившейся лимонной кислоты и карбоксилатных соединений. Прокаливание при $T_1=450^\circ\text{C}$ сопровождается значительным разложением лимонной кислоты и кристаллизацией NiO и небольшого количества $\alpha\text{-NiMoO}_4$, кристаллизация последнего резко возрастает при 500°C .

Пластификация с псевдобемитом (Пв) и его дальнейшее превращение в γ - Al_2O_3 зависит от температуры прокаливания предшественника. При взаимодействии $\text{NiMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ -300 предшественника с псевдобемитом, молибдат ионы реагируют с Al-OH группами с образованием структур типа Андерсона $[\text{XMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}]^{n-}$, где X=Al, Ni (Рис. 1А). Большая часть ионов Ni^{2+} остается в органической аморфной матрице до последующего прокаливания при $T_2 \leq 400^\circ\text{C}$. Только при $T_2=500^\circ\text{C}$ появляются следы NiMoO_4 . Состав катализатора в сульфидной форме по данным РФЭС, зависит как от температуры прокаливания предшественника (T_1), так и температуры прокаливания гранулированного катализатора (T_2). Высокая температура прокаливания катализаторов (T_1 или $T_2 = 450, 500^\circ\text{C}$) сопровождается снижением степени сульфидирования активного компонента, уменьшением содержания NiMoS фазы и снижением поверхностной концентрации активных металлов.

Каталитические свойства сульфидированных $\text{NiMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ - T_1/AlOOH - T_2 экструдатов были исследованы в гидроочистке модельных смесей (дибензотиофен и дибензотиофен+хинолин в ундекане, 2500 ppm S и 200 ppm N; 3.5 МПа; 80 ч^{-1} ; 250 - 260°C) и прямогонного ВГО (7080 ppm S и 958 ppm N; 8,0 МПа; $1,5 \text{ ч}^{-1}$; 340 - 360°C). Было обнаружено, что лучшую каталитическую активность как в гидроочистке ВГО (Рис. 1В), так гидроочистке модельных смесей проявляют образцы, сульфидированные из аморфных оксидных предшественников, т.е. $\text{NiMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ - T_1/AlOOH - T_2 , где $T_1=300$, а $T_2=300$ - 400°C . Формирование молибдата никеля в оксидном предшественнике нежелательно, особенно на этапе до формирования гранул (Рис. 1).

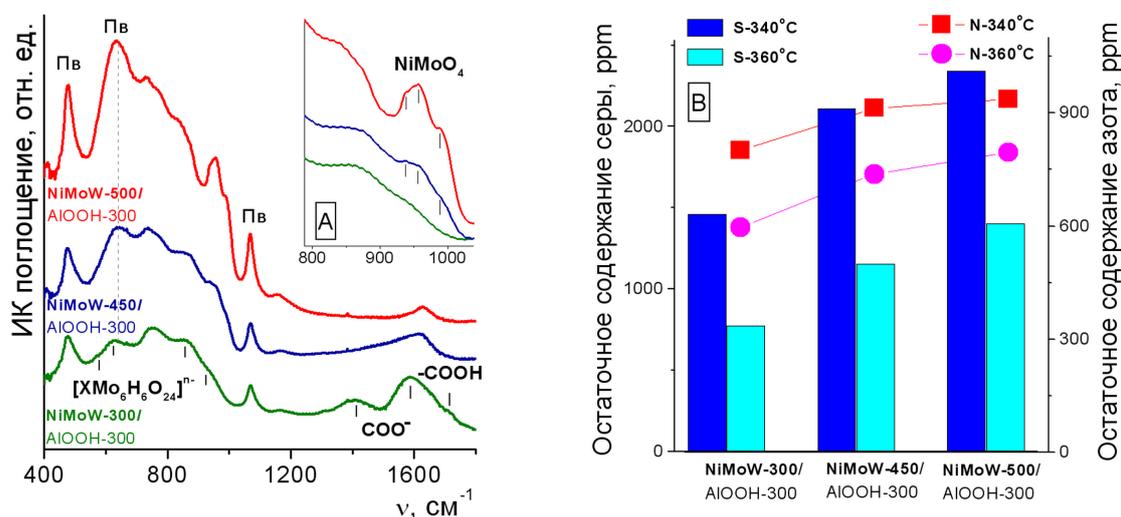


Рис. 1. А. ИК спектры $\text{NiMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}$ - T_1/AlOOH - $T_2=300^\circ\text{C}$ катализаторов в оксидной форме. В. Остаточное содержание S и N в гидроочищенном прямогонном ВГО на сульфидированных катализаторах.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10144 (<https://rscf.ru/en/project/22-73-10144/>)

Литература:

- [1] Nadeina K.A. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 89: 1-23.
- [2] Courty Ph., Ajot H., Marcilli C.H., Delmon B. // Powder Technology. 1973. V. 7. P. 21.

Промышленные гидроксиды алюминия: фазовый состав и текстурные характеристики

Борецкая А.В., Егорова С.Р., Ламберов А.А.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет
lamberov@list.ru

В промышленной практике предприятий РФ до недавнего времени были реализованы две базовые технологии гидроксидов алюминия – гидратация рентгеноаморфного оксида алюминия, представляющего собой продукт термоактивации гиббсита, и переосаждение глинозема, разработанные и реализованные в прошлом веке. Последняя осуществляется в различных версиях: алюминатно-нитратной, алюминатно-сульфатной, а с недавних пор и карбонизацией алюминатных растворов.

Наш опыт работы с промышленными гидроксидами алюминия показывает, что фазовый состав гидроксидов, полученных по одной и той же технологии очень существенно отличаются. Особенно в части фазового состава. Содержание бемита составляет от 65 до 80 % масс. Почти всегда гидроксиды содержат от 15 до 40 % масс аморфного гидроксида (или основных солей) алюминия, иногда до 30 % байерита, содержание которого возрастает по мере хранения гидроксида в условиях повышенной влажности.

Как правило, производитель анализирует и нормирует только часть примесей (чаще всего ионы натрия, кремния, железа, нитраты и сульфаты), не обращая внимание на другие элементы. Поэтому в погоне за чистым (например, без ионов натрия) продуктом, расходуется значительное количество промывной воды часто не очень хорошего качества. В результате в гидроксиде алюминия наблюдается низкое содержание ионов натрия, но высокое содержание примесных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}), присутствующих в промывных водах. Фазовый состав получаемого гидроксида практически никто из производителей не анализирует.

В таблице представлены фазовый состав, текстурные характеристики гидроксидов и оксидов алюминия и содержание примесных ионов.

Фазовый, примесный состав и текстурные характеристики гидроксидов алюминия

№	Обр.	Гидроксид алюминия						Оксид алюминия			Примеси, % масс.				
		Фазовый состав, % масс.			Текстурные характеристики			Текстурные характеристики							
		Бм ¹	Ба ¹	Ам ¹	S _{удр} , м ² /г	V, см ³ /г	D _{max} ² , нм	S _{удр} , м ² /г	V, см ³ /г	D _{max} ² , нм	Ca	Fe	Si	Na	K
1	1.1	97	-	3	192	0,36	8,4	171	0,56	12,5	0,16	0,03	0,30	0,30	0,09
2	1.2	45	21	34	352	0,43	4,0	209	0,57	7,0	0,30	0,03	0,24	-	-
3	1.2.0	62	-	38	383	0,45	4,0	327	0,61	6,6	0,11	-	0,17	-	0,02
4	2.0	85	-	15	276	0,52	3,6	234	0,62	7,0	0,16	0,11	0,25	-	-
5	3.1	64	10	26	310	0,49	3,9	220	0,63	9,6	-	0,01	-	0,01	-
6	3.2	100	-	0	189	0,35	3,9	201	0,67	11,7	0,02	0,04	0,16	-	0,01
7	4.0	100	-	0	204	0,37	8,3	179	0,53	11,6	-	0,14	1,00	-	-
8	5.1	60	-	40	374	0,32	3,6	221	0,50	6,9	0,28	0,02	0,31	-	-
9	5.2	64	-	36	306	0,80	3,7/5,4	240	0,86	11,3	-	-	-	-	0,02
10	6.1	0	100	0	5,6	0,019	3,8	321	0,28	2,6/3,5	0,08	0,04	0,10	0,41	0,02

¹Бм- бемит, Ба – байерит, Ам – аморфный гидроксид алюминия

² Максимум на кривой распределения пор по размерам

УД-23

Производитель № 1 предлагает два гидроксида алюминия, полученные по технологии переосаждения, отличающиеся фазовым составом и текстурными характеристиками. Обращает на себя внимание высокое содержание магния, кальция, натрия и кремния в данных образцах гидроксидов алюминия. Образец 1.2.0 был произведен с использованием более чистой воды и в результате этого удалось добиться присутствия меньшего количества примесей.

Продукт производителя № 2 (обр. 2.0) также получен по технологии переосаждения, однако с иным составом реагентной пары «растворитель – осадитель».

У производителя № 3 существует два варианта технологии переосаждения. Причем образец 3.1 представляет собой трехфазную систему, состоящую преимущественно из псевдобемита незначительного количества байерита и 26% масс. аморфной фазы.

Второй гидроксид (обр. 3.2) не содержит аморфной фазы и представляет собой хорошо окристаллизованный, достаточно чистый бемит с меньшей величиной площади удельной поверхности, которая практически не изменяется при фазовом превращении в широкопористый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Образец 4.0. получен путем гидратации рентгеноаморфного оксида алюминия, полученного по технологии термохимической активации гиббсита.

Образцы 5.1 и 5.2 получены китайским производителем № 5 по технологии карбонизации с использованием ионселективных мембран.

Интересный продукт представлен отечественным производителем № 6. Он является монофазной системой, состоящей исключительно из байерита со значительным содержанием примесных ионов (особенно натрия и кремния).

Как следует из представленных данных неудовлетворительные эксплуатационные показатели промышленных гидроксидов (с учетом плохой их воспроизводимости от партии к партии) в значительной степени обусловлены непостоянным фазовым составом, в следствии чего текстурные характеристики и примесный состав гидроксидов варьируются в широких пределах от партии к партии. И если для катализаторов с большим содержанием активной фазы, либо для систем «корочного типа» наличие такого количества примесей не является критичным, то для катализаторов «тонкого» синтеза (селективное гидрирование, окисление этилена, риформинга и т.д.), в которых кислотно-основные центры оксида алюминия участвуют в каталитическом акте – содержание примесей критически важно и поэтому отечественные гидроксиды не находят здесь широкого применения.

Достаточно актуальной задачей, в тренде импортозамещения, является разработка отечественной вариативной технологии, позволяющей получать спектр необходимых гидроксидов с требуемыми характеристиками.

Благодарности: Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020.

Влияние χ -Al₂O₃ на свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования н-бутана

Ватутина Ю.В., Мухачёва П.П., Надеина К.А., Пахарукова В.П., Данилова И.Г.,
Голубев И.С., Крестьянинова В.С., Климов О.В., Носков А.С.
ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
y.vatutina@catalysis.ru

Одним из востребованных продуктов процесса дегидрирования н-бутана в присутствии нанесённых CrO_x/Al₂O₃ катализаторов, является дивинил, который используют для получения синтетических каучуков. Фазовый состав носителя катализатора дегидрирования влияет на дисперсность частиц оксидов хрома, соотношение Cr³⁺/Cr⁶⁺, активность и стабильность катализаторов [1]. В работе [1] показано, что CrO_x/Al₂O₃ катализаторы на основе η-Al₂O₃ более активны, селективны в реакциях дегидрирования изобутана и более стабильны в сравнении с γ-Al₂O₃. Предшественником η-Al₂O₃ является байерит. При синтезе байерита в промышленности также образуется гиббсит (Г), который на стадии прокаливания может переходить в χ-Al₂O₃ [2]. Влияние χ-Al₂O₃ на свойства CrO_x/Al₂O₃ менее изучены в сравнении с остальными фазами Al₂O₃. Поэтому в данной работе готовили нанесённые CrO_x/Al₂O₃ катализаторы на основе носителя, содержащего χ-Al₂O₃. Катализаторы (К/х, где х - носитель) готовили методом пропитки гранулированного Al₂O₃ носителя Cr-содержащим раствором с последующей термообработкой при 110 и 700°C в токе воздуха. Носители готовили методом экструзии пластичной пасты из связующего – псевдобемита, и байерита с добавлением Г 20 и 30 %. Перед проведением пропитки носители (Al₂O₃-у, где у-доля Г) термообработывали при 110 и 500-700°C (Таблица 1).

Таблица 1 — Общие характеристики образцов катализаторов К/Al₂O₃-у

Катализатор	S _{уд} , м ² /г V _{пор} , см ³ /г	Cr _{общий} , % масс.	Cr ⁶⁺ , % масс.	Cr ₂ O ₃ D _{ОКР} , нм	Конверсия изобутана, %	Селективность изобутена, %
К/Al ₂ O ₃ -20	86 0.3	13.3±0.7	0.68±0.03	-	63	95
К/Al ₂ O ₃ -30	87 0.3	13.6±0.7	1.15±0.06	14	51	93

Носители имели близкую удельную площадь поверхности (S_{уд}) - 171-178 м²/г и объём пор (V_{пор}) - 0.28 см³/г (Таблица 1). Основной фазой в носителях была η-Al₂O₃, также присутствовала примесь χ-Al₂O₃. По результатам исследования катализаторов методом РФА отмечено, что наряду с пиками от фазы η-Al₂O₃ наблюдаются рефлексы, характерные для фазы Cr₂O₃ (Рис.1). Стоит отметить, что в К/Al₂O₃-20 средний размер области когерентного рассеяния (D_{ОКР}) Cr₂O₃ не был определён из-за низкой

УД-24

интенсивности пиков, а в образце K/Al_2O_3-20 составил 14 нм (Таблица 1). Данное наблюдение является косвенным подтверждением формирования более крупных частиц Cr_2O_3 в K/Al_2O_3-30 . Также по результатам химического анализа в K/Al_2O_3-30 доля Cr^{6+} выше, чем в K/Al_2O_3-20 (Таблица 1). Доля общего хрома в катализаторах ($Cr^{3+} + Cr^{6+}$) была близкой. По результатам тестирования с использованием модельной смеси - изобутан/ $N_2=1/4$ при $T=570^\circ C$, цикл: восстановление/реакция/окислительная регенерация/продувка N_2 , конверсия изобутана для K/Al_2O_3-20 составила 63 %, а для K/Al_2O_3-30 – 51 % при достаточно близкой селективности (Таблица 1). Также было выполнено длительное тестирование катализаторов (1800 циклов) с выходом на стационарный режим в течении 1000 циклов при $P=0.2$ атм. В качестве сырья использовали смесь C_1-C_5 с долей н-бутана 67 % масс. K/Al_2O_3-20 также был более активен в сравнении с K/Al_2O_3-30 . На нём выход дивинила 12 % масс. был получен при температурах на $5-7^\circ C$ ниже в сравнении с K/Al_2O_3-30 (Рис.1). Обобщая полученные результаты, очевидно, что увеличение доли $\chi-Al_2O_3$ негативно влияет на свойства алюмохромовых катализаторов, за счёт изменения кислотных свойств носителя.

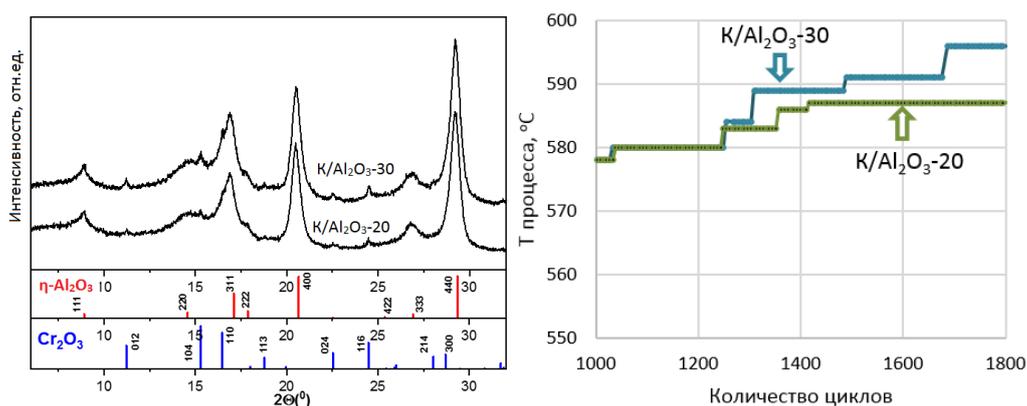


Рис. 1. Дифракционные картины K/Al_2O_3-20 и K/Al_2O_3-30 (слева); зависимость $T_{\text{процесса}}$ от количества циклов при достижении выхода дивинила 12 % масс. (справа)

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобнауки РФ в рамках бюджетного проекта № FWUR-2024-0037 Института катализа СО РАН.

Литература:

- [1] D.A. Nazimov, O.V. Klimov, I.G. Danilova and etc. //Journal of Catalysis 391 (2020) 35–47.
- [2] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy and etc. //Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 901-908.

**Исследование процесса получения высокочистого оксида алюминия
нитратно-аммиачным способом из тригидрата глинозема**

Родина В.О.¹, Марчук А.А.¹, Максимова О.А.¹, Коренев В.В.², Абрамов А.Г.²,
Яковлев В.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – АО ТВЭЛ

dundich@catalysis.ru

Оксид алюминия является ценным химическим продуктом, который благодаря своим свойствам (высокая химическая стойкость, относительная инертность, высокая удельная поверхность и пористость) широко применяется в качестве носителя в промышленных процессах нефтепереработки и нефтехимии [1], [2]. Среди них следует выделить каталитические процессы (например, риформинг и дегидрирование легких углеводородов), использующие алюмооксидный носитель высокой чистоты (в частности, по содержанию Na, Fe, Si), потому что на данный момент на территории Российской Федерации производство носителей на основе высокочистого оксида алюминия не реализовано. Таким образом разработка научно-технологических основ процесса получения высокочистого оксида алюминия является перспективным и стратегическим направлением.

В настоящей работе представлены результаты исследования ключевых стадий процесса приготовления шарикового оксида алюминия на основе гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, полученного нитратно-аммиачным методом из тригидрата глинозема. Нитратно-аммиачный способ переосаждения промышленного сырья характеризуется низким содержанием примесей в целевом продукте - псевдобемите (Na_2O и Fe_2O_3 на уровне $<0,005$ мас. %), относительной простотой реализации, невысокой стоимостью исходного сырья и применяемого оборудования. Последующая термообработка гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, позволяет получать высокочистый оксид алюминия и катализаторы на его основе [3].

В работе показано влияние физико-химических характеристик псевдобемита (насыпной вес, удельная поверхность, потери при прокаливании, кислотность, время помола) на стадию приготовления суспензии для получения оксида алюминия методом углеводородно-аммиачного формования. Изучена зависимость реологических свойств суспензии от природы и количества используемых минеральных и органических кислот для пептизации псевдобемита. Выбраны оптимальный кислотный модуль, содержание алюминия и время приготовления суспензии для получения сферических гранул оксида алюминия с высокой прочностью и объемом пор (более $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$).

Изучение влияния параметров стадии капельного формования (концентрация и температура водного раствора аммиака, высота и состав углеводородного слоя, методы

УД-25

сушки и прокаливания гранул) позволило подобрать оптимальные условия для получения опытно-промышленных партий высокочистого алюмооксидного носителя. Установлено, что полученный носитель по своим физико-химическим свойствам (прочность на раздавливание, удельная площадь поверхности, объем пор) превосходит зарубежные аналоги.

Результаты проведенных исследований позволяют управлять текстурными и прочностными характеристиками получаемых алюмооксидных носителей и являются научной основой для дальнейшей разработки промышленной технологии приготовления высокочистого шарикового оксида алюминия из псевдобемита, полученного нитратно-аммиачным методом.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FWUR-2024-0043.

Литература:

- [1] Л.Г. Пинаева, В.П. Доронин, А.С. Белый, А.В. Лавренов, В.М. Капустин, А.С. Носков. Современные катализаторы нефтепереработки: научно-технический уровень и обеспечение российскими катализаторами предприятий топливно-энергетического комплекса России. // Мир Нефтепродуктов.– 2020.– Т. 2.– С. 6–7.
- [2] Иванова АС. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства. Промышленный Катализ в Лекциях, Москва: Калвис; 2009, р. 7–56.
- [3] Дзисько ВА, Иванова АС. Основные Методы Получения Активного Оксида Алюминия. Известия Сибирского Отделения Академии Наук СССР 1985;5:110–9.

Моделирование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля

Григораш М.С.¹, Чузлов В.А.¹, Ивашкина Е.Н.¹, Дементьев А.Ю.²

1 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

2 – ООО «КИНЕФ», Кириши, Россия
msg11@tpu.ru

С целью прогнозирования и оптимизации показателей процессов нефтепереработки хорошо зарекомендовал себя метод математического моделирования в комплексе с экспериментальными методами определения состава и физико-химических характеристик сырья и нефтепродуктов. В случае технологии гидрокрекинга использование математической модели, которая с высокой точностью прогнозирует изменение материального и теплового баланса реактора, позволяет решать задачи предиктивного анализа работы установки и оценки скорости дезактивации катализаторов в условиях переработки фракций с высоким содержанием ароматических, гетероциклических, смолисто-асфальтеновых компонентов.

Целью работы является разработка математической модели, пригодной для расчета материального баланса реактора гидрокрекинга вакуумного газойля на основе формализованного механизма превращений групп углеводородов, учитывающего целевые и побочные реакции процесса переработки высококипящих фракций нефти.

Объектом исследования является процесс гидрокрекинга вакуумного газойля, протекающий в реакторе с неподвижным слоем катализатора, сырье процесса проходит две ступени гидрокрекинга для достижения конверсии 100 % [1].

Для описания процесса гидрокрекинга предложена схема превращений, которая учитывает превращения 10 компонентов в 14 типах реакций (рис. 1).

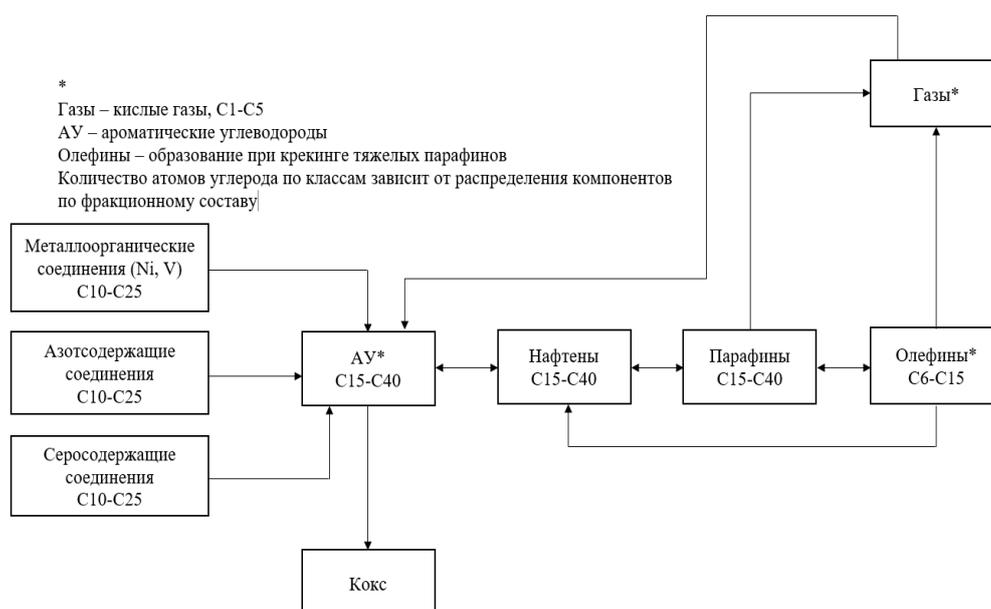


Рис. 1. Схема превращений веществ в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля

УД-26

Для описания материального баланса реактора построена система дифференциальных уравнений изменения концентрации каждого группового компонента в составе исходной вакуумной фракции. Скорости реакции рассчитываются по закону действующих масс. Константы скоростей определены путем решения обратной кинетической задачи на основе имеющихся экспериментальных данных о составе сырья и продуктов гидрокрекинга.

Для определения параметров уравнения Аррениуса был использован метод поиска минимума целевой функции при анализе чувствительности посредством возмущений. Итогом расчета стали интервалы значений кинетических параметров для каждой реакции. Целевая функция – сумма квадратов разности:

- 1) массовых концентраций компонентов газопродуктовой смеси промышленного реактора, определенных хроматографическим анализом;
- 2) массовых концентрация компонентов газопродуктовой смеси реактора, рассчитанных по модели.

Состав продуктовой смеси реактора промышленной установки был определен с помощью двумерной газовой хроматографии на приборе CMS Agilent 7890B с пламенно-ионизационным детектором [2].

Таблица 1 – Результаты расчетов состава продуктов реактора гидрокрекинга вакуумного газойля по модели

Компонент	Состав продукта реактора, % масс.		Относительная погрешность, %
	Эксперимент	Расчет	
Легкие газы C1 – C4	4,3	4,28	0,46
Олефиновые углеводороды	0,5	0,47	6
Металлорганические соединения	0	0	0
Азотсодержащие соединения	0	0	0
Серосодержащие соединения	0	0	0
Парафиновые углеводороды	77,1	77,14	0,05
Нафтенновые углеводороды	5,8	5,23	9,83
Ароматические углеводороды	3,9	3,42	12,3
Коксогенные структуры	5,6	5,6	0

Можно заключить, что расчет состава продуктов реактора гидрокрекинга вакуумного газойля осуществляется с высокой точностью. Расчет содержания нафтенновых и ароматических углеводородов происходит с меньшей точностью, в результате обратимости реакций их взаимного превращения.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы», соглашение Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 (ПИШ-НИР-2024-002, Номер Госрегистрации (ЕГИСУ НИОКТР ЦИТИС): 123011700003-8).

Литература:

- [1]. Григораш М. С. и др. // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа. 2023. С 138-139.
- [2]. Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M. C. // Fuel. 2013. V. 104. P. 583–592.

«Безводородное» гидрирование СО

Свидерский С.А., Куликова М.В., Максимов А.Л.
Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия
m_kulikova@ips.ac.ru

Оксиды углерода являются важной составляющей так называемого «углеродного следа», оказывающего существенное влияние на наблюдающиеся в настоящее время тенденции изменения климата. Вовлечение оксидов углерода в химические процессы, позволяющие получать ценные продукты, является наиболее рациональным путем сокращения их выбросов в атмосферу.

Однако, в связи с актуальностью изучения процессов, направленных на сокращение «углеродного следа», рассмотрение процессов связывания СО, в которых не требуется для гидрирования водорода, приобретают все большую актуальность. К таким процессам могут быть отнесены реакции, где восстановление СО происходит вследствие взаимодействия с иными восстановителями, к примеру аммиаком. Такие процессы дают возможность получения целого ряда ценных продуктов нефтехимии: карбамида, цианистого аммония, синильной кислоты. Кроме того, в фокусе указанных направлений – синтез Кельбеля-Энгельгардта – процесс, так называемого «безводородного» гидрирования СО. Общее уравнение синтеза Кельбеля-Энгельгардта можно представить, как сумму уравнений водяного газа и реакции гидрирования СО. В этом случае водород не является классическим реагентом, а генерируется *in situ*, поэтому синтез углеводородов из СО и H₂O фактически может рассматриваться как процесс гидрирования без водорода. Более того водород представляется типичным астехиометрическим компонентом для этой реакции.

В ИНХС РАН начаты систематические исследования в области указанных процессов. Показана принципиальная возможность получения аминов из трехкомпонентного синтез-газа, содержащего аммиак. Были проведены работы по реновации процесса Кельбеля-Энгельгардта с использованием ультрадисперсных каталитических систем на основе биоуглей разной природы.

Показано, что с использованием катализаторов на основе биоуглей в перечисленных процессах можно формировать активные центры другой природы, по сравнению с типичными нанесенными катализаторами.

Такой подход к каталитическому дизайну дает возможность увеличить селективность образования целевых продуктов как в процессе безводородного гидрирования СО, так и в процессах восстановления СО аммиаком. Применение нового подхода к каталитическому конструированию дает возможность включить указанные реакции в число актуальных процессов СОх стратегии.

Синтетический алюмосиликат как компонент кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша

Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Мордкович В.З.

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,

Москва, Троицк, Россия

sinevalv@tisnum.ru

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — основная стадия получения экологически лояльных углеводов из углеродсодержащего сырья, в том числе газообразного [1]. Одним из технологических решений для этого процесса является использование бифункциональных катализаторов, содержащих активный металл и цеолит, позволяющих сократить технологическую цепочку на стадию глубокой переработки образующихся углеводов [2]. Алюмосиликаты могут стать предпочтительной альтернативой цеолиту в таких катализаторах, поскольку они обладают крупными мезопорами, способными интенсифицировать массообмен, и относительно слабыми кислотными центрами, способными ограничить глубину крекинга [3]. Активность этих кислотных центров во вторичных превращениях углеводов, образовавшихся из СО и Н₂, может позволить расширить линейку получаемых синтезом Фишера–Тропша продуктов, например, за счет широкой масляной фракции. Это может стать новым направлением в разработке катализаторов для укороченной технологической цепочки

Целью работы являлось показать принципиальную возможность использования Со катализаторов на основе коммерчески доступного алюмосиликата Siral-40 в СФТ, в том числе для получения нетрадиционных для этого процесса продуктов. Количество кислотных центров на поверхности алюмосиликатов изменяли, варьируя температуру прокаливания исходного порошка Siral-40.

Носители, содержащие 30% алюмосиликата, 50% бемита и 20% графита, готовили экструзией. 20% Со вводили пропиткой водным раствором нитрата Со. Катализаторы восстанавливали в токе Н₂ при 400°С. СФТ проводили в токе синтез-газа (Н₂/СО = 2) при 1–3,5 МПа и 170–220°С. Исходный синтез-газ и газообразные продукты анализировали газо-адсорбционной хроматографией, жидкие продукты — газо-жидкостной хроматографией, а тяжелые углеводороды — методом имитированной дистилляции.

Анализ данных ИК-спектроскопии исходного порошка алюмосиликата, прокаленного при разных температурах, показал, что он содержит гидроксильные группы различных типов (широкая полоса 3200–3800 см⁻¹), причем термообработка приводит к снижению их количества вплоть до полного отсутствия сигнала при 1300°С.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения частиц порошка исходного Siral-40 и катализатора на его основе. Видно, что исходный порошок алюмосиликата представляет собой глобулы диаметром 4–20 мкм из частиц размером 1–2 мкм в аморфной связке (рис. 1а). Формование привело к тому, что глобулы

алюмосиликата в основном разрушились, однако некоторые из них сохранили исходную форму (рис. 1б).

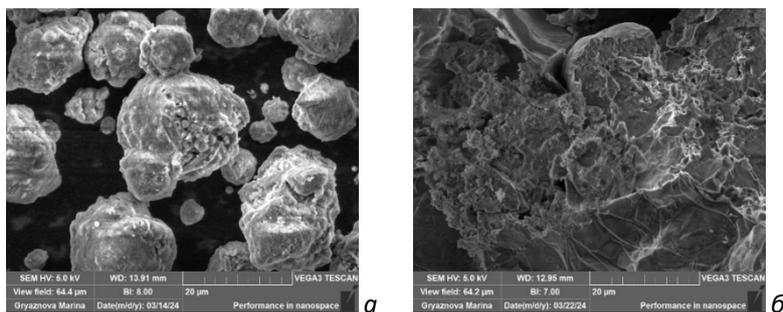


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия исходного порошка Siral-40 (а) и поверхности гранулы катализатора на его основе (б)

Рентгенофазовый анализ показал, что непрокаленный порошок Siral-40 состоит из бемита и SiO_2 . Бемит уже при 550°C превращается в Al_2O_3 , а кардинальное изменение состава поверхности происходит только при прокаливании при 1300°C , вызванное образованием муллита. Также с помощью рентгеновской дифракции были исследованы гранулы готовых катализаторов. Определение области когерентного рассеивания (ОКР) показало, что изменение поверхности алюмосиликата при прокаливании не отразилось на размере частиц Co : он составлял ~ 10 нм во всех случаях.

Все исследованные катализаторы были активны в СФТ (рис. 2), причем повышение температуры прокаливанию исходного порошка Siral-40 способствовало увеличению выхода и в меньшей степени селективности образования углеводородов C_{5+} , однако максимум выхода широкой масляной фракции с температурой кипения $300\text{--}490^\circ\text{C}$ наблюдался при температуре прокаливанию порошка 700°C , которой соответствовал пик с максимальной интенсивностью в области $3200\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах.

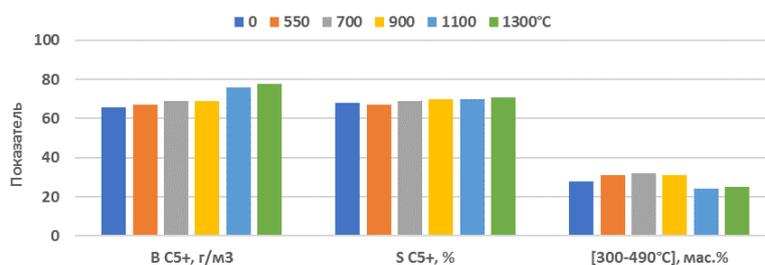


Рис. 2. Влияние температуры прокаливанию исходного Siral-40 на показатели синтеза в присутствии катализатора на его основе (приведены результаты для 3,5 МПа и конверсии $\text{CO} \sim 50\%$)

Таким образом, алюмосиликаты являются перспективным компонентом для новых катализаторов, позволяющих получать широкую линейку продуктов из CO и H_2 непосредственно на выходе из реактора СФТ, без применения в технологии превращения газа в жидкость стадии глубокой гидропереработки.

Литература:

- [1] Cheng K. et al. // *Advances in Catalysis*. 2017. V. 60. P. 125–208.
- [2] Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. // *Успехи химии*. 2015. Т.84. С. 1176–1189.
- [3] Busca G. // *Catalysis Today*. 2020. V. 357. P. 621–629.

Получение синтетических GTL масел III+ группы из природных газов

Яковенко Р.Е.¹, Аглиуллин М.Р.², Зубков И.Н.¹, Чемес А.А.¹, Савостьянов А.П.¹

1 – Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

2 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
jakovenko39@gmail.com

В настоящее время глубокая переработка природных газов по технологии GTL может позволить получать востребованные продукты: синтетические топлива, длинноцепочечные углеводороды, изопарафиновые масла. Последние относятся к базовым маслам III+ группы и обладают улучшенными эксплуатационными свойствами. Указанные масла, благодаря высокому содержанию в их составе изопарафиновых углеводородов, проявляют высокую термо- и окислительную стабильность, низкую испаряемость, высокий индекс вязкости и лучшие низкотемпературные свойства по сравнению с нефтяными маслами I и II-групп. По ряду свойств указанные масла близки к полиальфаолефиновым маслам (ПАО) IV-группы, при этом они существенно дешевле последних. Низкозастывающие синтетические масла III+ группы получают гидроизомеризацией синтетических n-парафинов C20+, полученных синтезом Фишера-Тропша (GTL). В Российской Федерации в настоящее время отсутствует промышленное производство указанных масел. В этой связи разработка катализатора и технологии получения синтетических изопарафиновых масел из природных газов является актуальным. В ЮРГПУ(НПИ) разработан полноциклового пилотный комплекс получения синтетических GTL восков C25-C40 из природных газов. Получаемые длинноцепочечные воски C25-C40 на пилотном комплексе используются в качестве сырья для получения из них изопарафиновых масел путем гидроизомеризации.

Совместно с ИНК УФИЦ РАН разработан Pt-содержащий бифункциональный катализатор на основе гранулированных молекулярных сит SAPO-11 с иерархической пористой структурой. Гранулированный катализатор представляет собой единый сросток нанокристаллов с пластинчатой морфологией для которых толщина кристаллов составляет ~ 20-50 нм и одномерные каналы ориентированы вдоль тонкой грани (рис.1).

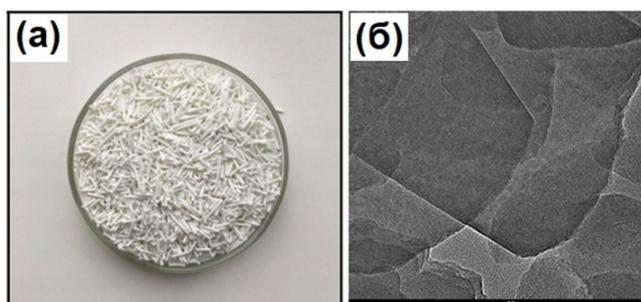


Рисунок 1 – гранулированный катализатор на основе SAPO-11 с иерархической пористой структурой:
(а) – Фото гранул; (б) – Снимок ТЕМ нанокристаллов с пластинчатой морфологией

УД-29

В докладе будут представлены результаты исследований катализаторов в гидроизомеризации длинноцепочечных углеводородов C₂₅₊ при давлении 6 МПа, температуре 300 - 360 °С, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. Установлено, что Pt-содержащие гранулированные иерархические SAPO-11 благодаря отсутствию связующего в гранулах и наличию указанных нанокристаллов в их составе, обеспечивают высокую селективность в гидроизомеризации высших n-парафинов C₂₅₊ по сравнению катализаторами на основе микропористого SAPO-11 и ZSM-23.

Результаты испытаний катализатора при давлении 6 МПа, температуре 340 °С, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ представлены в таблице 1. Таблица 1. Результаты процесса изодепарафинизации дизельной фракции GTL

Таблица 1 - Результаты испытаний катализатора в процессе гидрокрекинга длинноцепочечных углеводородов

Катализатор	Выход, %			
	C ₁ -C ₅	н.к.-180 °С	180-300 °С	> 300 °С
Pt/SAPO-11 микропористый	3,3	16,4	25,3	55,0
Pt/SAPO-11 иерархический	1,2	10,3	15,5	73,0

Выход масляной фракции (температура кипения выше 300 °С) составляет 73 % масс., при этом выход бензиновой и дизельной фракций составляет 10,3 и 15,5 % масс. соответственно.

В указанных условиях была наработана опытная партия масляной фракции объемом 1 л. Физико-химические свойства полученной масляной фракции представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические и эксплуатационные показатели опытной масляной фракции углеводородов

Показатель	Метод испытания	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900	802,5
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	ГОСТ 33	8,668
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	ГОСТ 33	2,558
Индекс вязкости	ГОСТ 25371	131
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	минус 18

По индексу вязкости полученная масляная фракция относится к III+ группе, низкотемпературные свойства соответствует ГОСТР59107-2020 Базовые масла.

Благодарности. Работа выполнена в рамках гранта РФФ 23-73-10108

Отечественные катализаторы нефтепереработки на смену импортным аналогам

Пимерзин А.А., Гусева А.И., Сальников В.А., Серебряков М.А., Коклюхин А.С.,
Резниченко И.Д., Клейменов А.В.

ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия

Pimerzin.AA@gazprom-neft.ru

В условиях сложившейся геополитической ситуации и с учетом санкционного давления на Российскую Федерацию, вопросы импортозамещения и разработки современных отечественных технологий и эффективных катализаторов нефтепереработки являются критически важными и актуальными. Компания ПАО «Газпром нефть» уделяет значительное внимание собственным научным исследованиям, в особенности прикладным разработкам в области добычи и нефтепереработки для обеспечения технологического суверенитета Компании и отрасли в целом. Разработка новых технологий, в том числе новых подходов к синтезу и производству катализаторов осуществляется при тесном сотрудничестве с ведущими российскими научно-исследовательскими институтами.

В портфеле компании имеется ряд технологий для нефтеперерабатывающей промышленности, которые успешно прошли пилотные испытания, а разработанные кобальт-молибденовый и никель-молибденовый катализаторы гидроочистки дизельных топлив и катализатор олигомеризации бутадиенов уже внедрены и успешно эксплуатируются на промышленных установках НПЗ.

В основу получения носителей для большинства разрабатываемых катализаторов заложена технология термохимической активации (ТХА) гидроксида алюминия. Достоинствами данной технологии являются незначительное количество отходов производства, гибкость в управлении физико-химическими параметрами получаемых алюмооксидных носителей и их стабильность.

В настоящий момент подтверждена возможность масштабирования разработанных катализаторов на основе ТХА-продукта для процессов гидроочистки легких и средних нефтяных фракций. Успешно наработаны опытно-промышленные партии катализаторов гидроочистки на основе NiMo- и CoMo-композиций, позволяющих перерабатывать сырье при разных технологических режимах. По результатам сравнительных каталитических испытаний, разработанные катализаторы гидроочистки дизельных топлив на основе ТХА-продукта демонстрируют сопоставимую с импортным аналогом обессеривающую и повышенную деазотирующую активность. В специализированном испытательном центре непрерывно идут испытания новых марок разрабатываемых катализаторов для переработки нефтяных фракций, в т.ч. катализаторов подготовки сырья для процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга.

УД-30

Необходимость в получении зимних и арктических дизельных топлив способствовала разработке собственного катализатора гидроизодепарафинизации. Разработанные каталитические системы на основе переходных металлов Ni, Mo, обеспечивают получение дизельного топлива в соответствии с требованиями ГОСТ 32511, ГОСТ Р 55475 и выходом более 90 % для арктического и более 92 % масс. для зимнего топлива с предельной температурой фильтруемости минус 44 и минус 38 °С соответственно. Преимуществом нового катализатора является стабильность эксплуатации в присутствии серы до 5000 мг/кг и азота до 200 мг/кг, что обеспечивает возможность его применения в совмещенном процессе гидроочистки-депарафинизации, не предполагающем технологической возможности отделения сероводорода и аммиака между стадиями.

В портфеле успешных разработок Компании стоит отметить катализатор олигомеризации бутиленов. На сегодняшний день успешно проведено импортозамещение всех используемых для его производства компонентов. Преимуществами разработанного катализатора является высокие активность и селективность в сравнении с ранее применяемым аналогом. Также на 75% увеличена продолжительность межрегенерационного пробега, а выход фракции C₄ составляет 94-95%. Разработанный катализатор обеспечивает повышенный выход целевого олигомеризата - до 30%.

Не менее актуальной задачей является разработка пакета катализаторов двухстадийного гидрокрекинга. На данный момент успешно завершены испытания пилотных образцов катализаторов. Результаты испытаний подтверждают их высокую активность и стабильность. Катализатор первой стадии отличается повышенной селективностью по целевой фракции, на 2-3 %отн., превосходя импортный аналог.

Помимо отмеченных направлений активно ведутся разработки новых и оптимизация ранее разработанных отечественных катализаторов каталитического крекинга, гидроизодепарафинизации масляных фракций, селективного гидрирования бензинов каталитического крекинга, а также НИОКР в области нефтехимического катализа, новых технологий для химической промышленности и биотехнологий.

Перспективные носители катализаторов гидропроцессов на основе термоактивированного гидроксида алюминия

Трафимов В.А., Трегубенко В.Ю., Вишневская А.Л., Анашкин Ю.В., Хорошева С.А.,
Баянов В.А.

ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия

Trafimov.AV@gazprom-neft.ru

Помимо разработки новых подходов к формированию активной фазы катализаторов гидрооблагораживания в ПАО «Газпром нефть» непрерывно ведутся работы по оптимизации пористой структуры алюмооксидных носителей. Во многом активность готового катализатора зависит от текстурных характеристик матрицы носителя, поскольку они определяют дисперсность распределения активного компонента и его доступность для углеводородных молекул, а также обуславливают распределение коксовых отложений. Современные высокоактивные катализаторы гидропроцессов обладают развитой удельной поверхностью и эффективной пористой структурой с большим количеством транспортных мезопор, что позволяет обеспечить высокую активность и устойчивость к дезактивации.

Необходимость импортозамещения сырьевых компонентов катализаторов нефтепереработки, а также ограниченный объем производства переосажденных псевдобемитов на внутреннем рынке стимулируют интерес к разработке носителей гидропроцессов на основе псевдобемита (ПБ), получаемого по альтернативным технологиям, таким как регидратация термоактивированного гидроксида алюминия. Морфологические особенности исходных псевдобемитов на основе продукта термоактивации требуют разработки новых подходов к производству носителей как на основе чистого или промотированного активного оксида алюминия (А), применяемых для катализаторов гидроочистки, так и композитных носителей с вовлечением аморфного алюмосиликата (АСА) и цеолитов (Ц).

В представляемой работе были исследованы различные подходы к формовке и модифицированию носителей с применением различных пептизаторов и добавок-промоторов. В результате исследований разработаны подходы, позволяющие регулировать влагоемкость и распределение пор в заданном диапазоне. Физико-химические характеристики наиболее перспективных образцов алюмооксидных и алюмосиликатных носителей приведены в табл. 1.

Было проведено масштабирование предложенных рецептур на промышленном оборудовании, в результате чего подтверждена воспроизводимость предложенных подходов к синтезу и технологических решений.

УД-31

Таблица 1. Физико-химические характеристики перспективных носителей для катализаторов гидропроцессов

Показатель	ПБ	Алюмооксидные носители			Цеолит- и алюмосиликат-содержащие носители	
		1А	2А	3А	2Ц/АСА	3АСА
Влагоемкость, см ³ /г	-	≥0,8	≥0,85	≥0,75	0,85÷0,95	1,1÷1,3
Удельная площадь поверхности, м ² /г	230 ÷ 260	≥200	≥250	≥200	≥350	≥300
Общий объем пор, см ³ /г	≥0,5	≥0,7	≥0,7	≥0,7	≥0,8	≥0,9
Ср. диаметр пор, нм	9÷11	11÷13	9÷11	13÷16	8÷10	8÷10
Объёмная прочность на раздавливание, МПа	-	≥1,0	≥1,0	≥0,6	≥1,5	≥1,3

Эффективные технологии реактивации катализаторов гидроочистки

Поляков Н.А., Хамзин Ю.А., Шелдаисов-Мещеряков А.А., Виноградов Н.А.,
Мартыненко Е.А., Пимерзин А.А.

ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, Россия

Polyakov.NA@omsk.gazprom-neft.ru

С учетом современного уровня развития нефтеперерабатывающей промышленности, гидроочистка является одним из ключевых процессов получения экологически чистых моторных топлив. В последнее десятилетие определилась тенденция на значительное утяжеление перерабатываемого сырья, что приводит к ужесточению технологических режимов эксплуатации установок и сокращению межрегенерационного периода работы применяемых катализаторов. Такие условия эксплуатации способствуют росту объемов отработанных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций.

Наиболее оптимальным и экономически обоснованным является повторное использование отработанных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций после проведения комплекса мероприятий по их регенерации и реактивации. Окислительная регенерация, в ходе которой происходит выжигание накопившихся коксовых отложений и восстановление рабочего объема пор и удельной поверхности, позволяет восстановить активность современных отработанных катализаторов до уровня 85-90%, что является недостаточным показателем для текущих задач нефтеперерабатывающей промышленности, допускающих лишь незначительную потерю активности (чаще не более 5%) относительно свежих катализаторов. Для обеспечения степени восстановления каталитических свойств не менее 95%, регенерированные катализаторы подвергают реактивации, обрабатывая специально подобранными растворами, что позволяет достичь показателя по восстановлению каталитической активности более 95 % в сравнении со свежим катализатором.

Описанные подходы широко применяются российскими компаниями на практике для кобальт-молибденовых катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, при этом существует достаточно много примеров, свидетельствующих о наличии трудностей в процессе реактивации никель-молибденовых катализаторов гидроочистки.

Разработанные ГПН новые и эффективные технические решения, позволяют подвергать реактивации никель-молибденовые катализаторы гидроочистки дизельных топлив. По итогам апробации разработанной технологии, выпущена опытно-промышленная партия реактивированного никель-молибденового катализатора гидроочистки, отвечающая требованиям, предъявляемым к свежим катализаторам гидроочистки. Степень восстановления каталитической активности реактивированного катализатора определяли по результатам пилотных испытаний в условиях, приближенных к реальным. Относительная объемная активность (“Relative volume activity”), определяемая как соотношение констант скоростей реакций реактивированного и свежего катализаторов, составила более 90%. Технология планируется к внедрению на собственных площадках компании.

**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ГИДРОПРОЦЕССАМ В КАТАЛИЗЕ**

Удм-1 ÷ Удм-18

Влияние фосфора на каталитические и физико-химические характеристики NiMo и CoMo катализаторов гидроочистки бензиновых фракций

Саломатина А.А., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
saa@catalysis.ru

Присутствие фосфора в бензиновых фракциях обусловлено введением в сырую нефть различных соединений фосфора в качестве ингибиторов коррозии [1], а также может быть вызвано использованием специальных добавок, способствующих повышению нефтеотдачи. Известно, что фосфор является каталитическим ядом для систем на основе сульфидов Co, Ni и Mo, широко используемых в процессах гидропереработки бензиновых фракций. Однако данные о дезактивации фосфором NiMo и CoMo нанесенных катализаторов гидроочистки в научной литературе практически отсутствуют. Целью данной работы является изучение влияния фосфора на свойства NiMo и CoMo катализаторов гидроочистки бензиновых фракций.

В рамках данной работы в процессе гидроочистки прямогонной бензиновой фракции (ГО ПБФ), содержащей фосфор, были испытаны промышленные NiMo (10% Mo, 2,2% Ni, 2,2% P) и CoMo (11,1% Mo, 3,5% Co, 1,4 % P) образцы, чистый Al₂O₃, а также образец катализатора NiMo-615 (6% Mo, 5,5% Ni) с повышенным соотношением Ni/Mo, описанный в [2]. В качестве источника фосфора в сырье добавляли трифенилфосфин в количестве, соответствующем 250 ppm P. Тестирование проводили при следующих условиях: температура – 200°C, давление – 25 бар, ОСПС – 4 ч⁻¹, H₂/сырье – 200 м³/м³. Образцы были проанализированы методами азотной порометрии, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В таблице 1 указаны содержания фосфора в свежих образцах катализаторов $\omega(P)_{св}$ и в образцах, испытанных в ГО ПБФ с добавлением P, $\omega(P)_{пр}$.

Таблица 1 – Содержание фосфора в образцах

Образец	NiMo	CoMo	NiMo-615	Al ₂ O ₃
$\omega(P)_{св}$, мас. %	2,3	1,4	0,0	0,0
$\omega(P)_{пр}$, мас. %	3,6	3,2	2,9	1,0
$\Delta\omega(P)$, мас. %	1,3	1,8	2,9	1,0

Анализ катализаторов методом азотной порометрии показал, что у образцов, испытанных в процессе ГО ПБФ с добавленным фосфором, площадь поверхности уменьшается на 11-40 м²/г, объем пор при этом снижается на 0,09-0,14 см³/г

УДм-01

относительно тех же образцов, испытанных в ГО ПБФ без добавления фосфора. Также наблюдается снижение высоты изотерм без изменения формы петли гистерезиса.

Наблюдаемые химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР указывают на то, что во всех исследованных образцах фосфор, в основном, находится в виде фосфатоподобных структур, т. е. представляет собой пятикоординированный фосфор(V) в кислородном окружении.

Согласно результатам ПЭМ, длина сульфидных слоев не изменяется после реакции с фосфорсодержащим сырьем, однако наблюдается снижение количества сульфидных слоев в пакете. На HAADF-STEM снимках всех катализаторов наблюдается равномерное распределение фосфора по поверхности катализаторов.

Согласно данным РФЭС во всех катализаторах, выгруженных после реакции с фосфорсодержащим сырьем, наблюдается переход части Mo^{4+} в Mo^{5+} и Mo^{6+} , а также снижение доли Ni^{2+} и Co^{2+} в составе NiMoS и CoMoS фаз и в составе сульфидов при соответствующем увеличении доли Ni^{2+} и Co^{2+} в оксидном окружении. Также анализ полученных спектров позволяет сделать вывод о том, что во всех образцах имеется фосфор в кислородном окружении. Значение полученных энергий связи согласно литературным данным может быть отнесено к окисленному фосфору P^{5+} .

Таким образом, по совокупности полученных данных можно предположить, что фосфор взаимодействует с поверхностными группами оксида алюминия, образуя фосфат алюминия AlPO_4 . Однако содержание фосфора в образце Al_2O_3 было наименьшим среди протестированных образцов. Учитывая результаты ЯМР и РФЭС, а также данные по содержанию фосфора в образцах, выгруженных после реакции с фосфорсодержащим сырьем, можно предположить, что фосфорсодержащие соединения в процессе гидроочистки также вступают в реакцию с активными металлами Mo, Ni и Co, образуя при этом соответствующие фосфатоподобные соединения.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта FWUR-2024-0037 Института катализа СО РАН.

[1] Bota G., Jin P., Farelas F. et al. // Corrosion. 2019. V. 74. P. 1351–1362.

[2] Salomatina A. A., Nadeina K. A., Klimov O. V. et al. // Energy and Fuels. 2022. V. 36. P. 15088–15099.

Сравнение каталитической активности *in situ* синтезированных фосфидов и оксидов переходных металлов в гидропревращениях терефталевой кислоты

Мухтарова М., Голубева М.А., Максимов А.Л.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,
Ленинский проспект, 29, 119991, Москва, Россия
mukhtarova@ips.ac.ru

В настоящее время наблюдается значительное ухудшение экологического состояния окружающей среды из-за нерационального использования одноразового пластика. Существующие методы переработки пластиковых отходов сопровождаются выделением токсичных веществ (захоронение, сжигание) или требуют значительных затрат на сортировку и очистку (механическая переработка) [1]. В свою очередь химическая переработка пластиковых отходов в присутствии высокоактивных каталитических систем позволят получать ценные продукты нефтехимии. Одним из широко используемых пластиков является полиэтилентерефталат (ПЭТ), используемый в основном для производства пластиковых бутылок. Ароматическая структура ПЭТ позволяет использовать его в качестве сырья для получения ценных ароматических углеводородов, используемых в качестве компонентов топлив, растворителей и полупродуктов нефтехимии.

Однако актуальной задачей остается поиск высокоэффективной каталитической системы для гидропревращения различных пластиковых отходов. Использование традиционных катализаторов гидропроцессов на основе благородных металлов ограничивается их высокой стоимостью. В данной работе предлагается использование катализаторов на основе фосфидов и оксидов молибдена и вольфрама. Высокая каталитическая активность фосфидов переходных металлов связана с наличием металлоцентров ($M^{\delta+}$), а также кислотных центров Бренстеда (P-OH) и Льюиса (M^{n+}) [2]. Известно, что металлоцентры отвечают за реакции гидрирования и гидрогенолиза, а кислотные центры играют ключевую роль в реакциях гидродеоксигенации и изомеризации. Активными центрами катализаторов на основе оксидов переходных металлов являются кислородные вакансии [3], проявляющие высокую активность в реакциях гидродеоксигенации и гидрирования.

В рамках данной работы была сопоставлена активность *in situ* синтезированных оксидов и фосфидов молибдена и вольфрама (MoO_x/WO_x и MoP/WP) в гидропревращениях терефталевой кислоты (мономер ПЭТ) (Рис. 1). Эксперименты проводили в реакторе автоклавного типа из нержавеющей стали. Было изучено влияние различных параметров (температура, время реакции, давление водорода, соотношение субстрат/металл) на конверсию субстрата и селективность по продуктам реакции. Катализаторы MoO_x/WO_x были синтезированы *in situ* непосредственно в ходе реакции

из соответствующих карбониллов металлов, а для синтеза *in situ* MoP и WP в качестве прекурсоров использовали карбониллы металлов и триоктилфосфин.

В качестве основных продуктов реакции образовывались ароматические углеводороды (толуол и п-ксилол), а также бензойная и п-метилбензойная кислоты. Было показано, что использование в качестве катализаторов MoO_x и MoP позволяет с высокой селективностью (до 85%) получить п-ксилол. Исследование влияния продолжительности реакции на селективность по продуктам показало, что MoO_x проявляет более высокую каталитическую активность в реакции прямой деоксигенации терефталевой кислоты с образованием п-ксилола по сравнению с MoP. Селективность по п-ксилолу увеличивалась с 34 до 85% на MoO_x и с 3 до 80% на MoP при увеличении времени реакции с 30 мин до 6 ч (350 °С, 5 МПа). В свою очередь, использование в качестве катализаторов WO_x и WP приводило к образованию с высокой селективностью толуола и п-ксилола. Было отмечено, что WO_x проявлял также более высокую каталитическую активность по сравнению с WP. Максимальная селективность по толуолу/п-ксилолу составила 94% на WO_x (350 °С, 5 МПа, 5 ч) и 57% на WP (350 °С, 5 МПа, 6 ч). Таким образом, было продемонстрировано, что катализаторы на основе *in situ* синтезированных MoO_x/WO_x более активны в реакциях гидропревращения терефталевой кислоты по сравнению с MoP/WP.

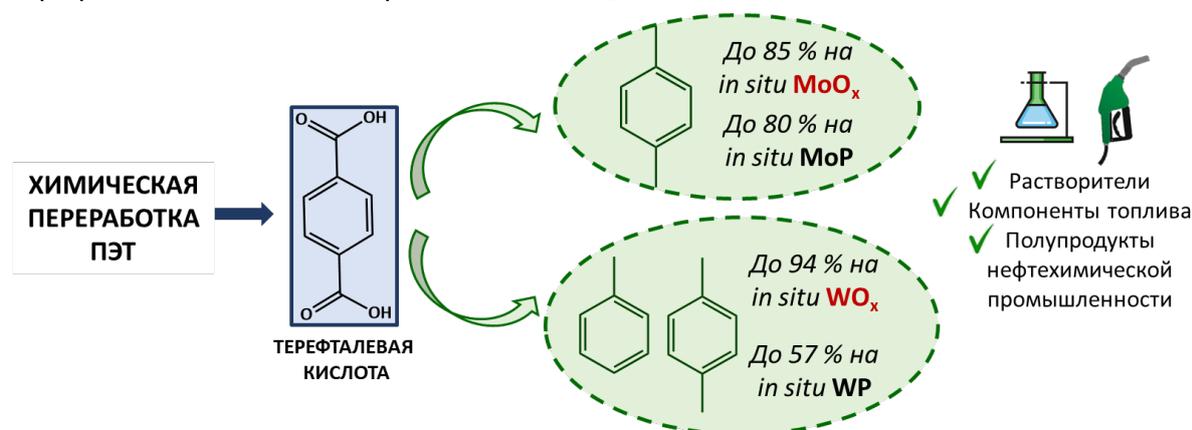


Рис. 1. Гидропревращения терефталевой кислоты с использованием *in situ* синтезированных оксидов и фосфидов молибдена и вольфрама с образованием ароматических углеводородов

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

- [1] Thiounn T., Smith R.C. // Journal of Polymer Science. 2020. V. 58. P. 1347-1364.
- [2] Peroni M., Lee I., Huang X., Baráth E., Gutiérrez O.Y., Lercher J.A. // Acs Catal. 2017. V. 7. P. 6331-6341.
- [3] Huang G., Chen Y., Zhuang Z., Yu Y., Yu J. // Sci. China Mater. 2020. V. 63. P. 2089-2118.

Влияние методов и условий синтеза на структурную организацию рутенийсодержащих катализаторов Ru/Ce_{1-x}Zr_xO₂ и Ru-Ce_{1-x}Zr_xO₂ для процессов метанирования оксидов 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.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
n.kharchenko@g.nsu.ru*

Каталитические реакции селективного метанирования (гидрирования) оксидов углерода являются одними из ключевых процессов в ряде разрабатываемых технологий получения синтетических топлив и запасания энергии от возобновляемых источников. Реакция гидрирования CO₂ задействована в технологии хранения избыточной электроэнергии или водородного топлива в виде синтетического природного газа - метана [1], [2]. Процесс гидрирования CO рассматривается как эффективная технология тонкой очистки получаемого водородного топлива[3].

Среди катализаторов на основе благородных металлов рутениевые каталитические системы обладают лучшими показателями по конверсии метана при сравнительно низких температурах реакции и малом содержании активного компонента катализатора [4]. В качестве материала носителя перспективно использовать материалы, представляющие собой легко-восстанавливаемые оксидные носители такие как оксид церия CeO₂ или смешанный оксид Ce_{1-x}Zr_xO₂, так как на поверхности они могут содержать дополнительные центры активации молекул реакционной газовой смеси и сами участвовать в каталитической реакции. В литературе показано, что в катализаторах Ru/CeO₂ также имеет место взаимодействие материала носителя с частицами активного компонента [5]. Однако природа взаимодействия металл-носитель, включая аспекты формирования и закрепления частиц активного компонента на поверхности носителей, и его влияние на каталитические свойства в реакциях метанирования CO, CO₂ слабо изучены. Для прояснения данного вопроса необходима диагностика каталитических систем, характеризующихся высокоразвитыми границами раздела между активным компонентом и материалом носителя или приготовленными методами, направленными на максимальное смешение всех компонентов на атомарном уровне. Исследование таких систем зачастую затрудняется высокодисперсным и плохо окристаллизованным состоянием активного компонента или фаз взаимодействия металл-носитель и требует использования методов диагностики материалов на атомном уровне структуры.

В данном докладе будут представлены результаты комплексной структурной диагностики рутенийсодержащих катализаторов Ru/Ce_{1-x}Zr_xO₂ и Ru-Ce_{1-x}Zr_xO₂ для процессов метанирования оксидов углерода, приготовленных по разным технологиям синтеза (сорбционно-гидролитическое осаждение и соосаждение) с использованием

различных сред для термообработки предшественников катализаторов. Основное внимание уделено установлению влияния технологий приготовления материалов на состав и структуру катализаторов, структурные особенности активного компонента катализаторов и организацию межфазных границ металл/носитель. Для исследования использованы методы порошковой дифракции, включая рентгенографический метод анализа распределения атомных пар (atomic pair distribution function analysis– PDF analysis), позволяющий изучать особенности локального упорядочения атомов и проводить структурную диагностику ультрадисперсных компонентов катализаторов. Для диагностики дисперсности, состояния и структуры частиц активного компонента в катализаторах также привлечены методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, хемосорбции CO, комбинационного рассеяния света и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Полученные данные об особенностях структурной организации катализаторов сопоставлены с результатами тестирования катализаторов в реакциях метанирования оксидов углерода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-73-20075.

Литература:

- [1] S. Clegg e P. Mancarella// IEEE Trans Sustain Energy. 2015. Vol. 6 (№4). P. 1234–1244.
- [2] C. Janke, M. S. Duyar, M. Hoskins, e R. Farrauto//Appl Catal B. 2014. Vol. 152–153. P. 184–191.
- [3] S. Eckle, M. Augustin, H.-G. Anfang, e R. J. Behm// Catal Today. 2012. Vol. 181 (№1). P. 40–51.
- [4] Y. Guo et al. // ACS Catal. 2018. Vol. 8 (№7). P. 6203–6215.
- [5] A. Satsuma, M. Yanagihara, J. Ohyama, e K. Shimizu// Catal Today. 2013. Vol. 201. P. 62–67.

Влияние воды в легких нефтяных дистиллятах на активный компонент кобальт-молибденовых катализаторов гидроочистки

Быкова Е.С., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Чесалов Ю.А., Пахарукова В.П., Ларина Т.В.,
Просвирин И.П., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

bykova.e@catalysis.ru

В связи с развитием мировой экономики и постоянным увеличением объемов добычи ископаемого сырья, запасы которого ограничены и планомерно снижаются, существует тенденция по вовлечению в процессы нефтепереработки возобновляемого сырья. Такое сырье, как например биодизель или термолизные масла, получаемые при переработке пластмасс, содержит углеводороды, что позволяет добавлять его в качестве компонента нефтяных дистиллятов, подвергаемых гидроочистке [1]. Однако существенным недостатком таких добавок является наличие в них водной фазы, присутствие которой оказывает негативное влияние на прочность, активность и срок службы катализатора гидроочистки.

Традиционно для гидроочистки легких нефтяных дистиллятов, таких как дизель, используются $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы. Активным компонентом (АК) таких катализаторов принято называть CoMoS -фазу, представляющую собой короткие слоистые упаковки кристаллитов MoS_2 , связанные сульфидными мостиками с атомами промотора Co . В качестве носителя используют оксид алюминия, а для повышения активности в состав таких катализаторов иногда вводят различные модифицирующие добавки, такие как P или La . Литературные данные о влиянии примесей воды в дизельных фракциях на АК таких катализаторов противоречивы, в связи с этим отсутствуют структурированные данные о том, что происходит с CoMoS -фазой, какое процентное содержание воды в сырье приводит к началу ее дезактивации и может ли она восстановить активность после прекращения подачи водосодержащего сырья.

В данной работе были проведены 4 испытания, в трех из которых в реактор помимо дизельного топлива подавался небольшой объем дистиллированной воды. Катализатором был выбран $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ состава: 13,7 мас. % Mo , 4,2 мас. % Co и 1,3 мас. % P . Катализатор был испытан в гидроочистке прямгонного дизельного топлива с содержанием серы - 3100 ppm, азота - 50 ppm при следующих условиях: $P=40$ атм, $T=340^\circ\text{C}$, отношение $\text{H}_2/\text{сырье}=400$ Нл/л, $\text{ОСПС}=2,5$ ч⁻¹.

Об активности катализатора судили по содержанию серы и азота в жидких продуктах реакции. Так в эксперименте без воды катализатор продемонстрировал хорошую стабильность при гидрообессеривании дизеля в отличие от экспериментов с водой, показавших сильную дезактивацию при контакте катализатора со смесью. Отмечено что прекращение подачи воды в реактор приводило к частичному восстановлению активности катализатора. Гидродеазотирующая активность

катализатора во всех экспериментах постепенно снижалась, а при прекращении подачи воды катализатор аналогично стремился частично восстановить активность.

Для установления причин снижения активности катализаторы были исследованы различными физико-химическими методами. Помимо увеличения доли средних мезопор диаметром 10-25 нм и мелких мезопор <5 нм при взаимодействии воды с катализатором по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, на снимках ПЭМ наблюдалось небольшое увеличение длины частиц АК для образцов, контактировавших с водой длительное время. Эти же трансформации АК наблюдаются и на снимках СЭМ: в катализаторе, не подвергавшемся воздействию воды, наблюдаются более крупные агрегированные частицы MoS_2 , а в присутствии воды отмечена агрегация частиц La.

То, что АК именно преобразуется, а не вымывается с поверхности катализатора подтверждают и другие методы. По данным РФЭС содержание активных металлов во всех катализаторах близко за исключением образца после длительного контакта с водой, для которого наблюдается небольшое снижение. Это свидетельствует о том, что часть окисленного АК может подвергаться повторному сульфидированию при протекании процесса. По результатам УФ спектроскопии установлено, что в катализаторе, контактирующем с водой, происходит образование окисленных соединений Mo, исчезающих при продолжении испытания без воды. Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии, контакт катализатора с водой приводит к образованию сульфата Mo, поскольку сульфат, первоначально связанный с носителем, после обработки водой начинает интегрироваться с Mo.

Таким образом, добавление воды в дизельную фракцию приводит к структурным изменениям АК катализатора и его перераспределению по поверхности носителя, уменьшению количества активных центров вследствие окисления краев АК и сегрегации атомов Co. Прекращение подачи воды приводит к восстановлению каталитической активности из-за повторного сульфидирования окисленных частиц. Однако активность катализатора становится ниже в сравнении с уровнем до дезактивации.

Различия в структуре катализаторов после контакта с водной фазой, обнаруженные используемыми стандартными методами, очень малы, что только повышает интерес и актуальность дальнейших исследований, поскольку влияние воды необходимо учитывать еще на стадии разработки катализаторов гидроочистки.

Благодарности: Работа выполнена в рамках бюджетного проекта Минобрнауки РФ FWUR-2024-0037 для Института катализа СО РАН.

Литература:

[1] Климов О.В. и др. Изучение свойств продуктов гидроконверсии термолизного масла, получаемого из отходов смесевых пластиков // Экология и промышленность России. 2023. Т.27. №2. С.15-21.

Приготовление блочных алюмооксидных катализаторов для процессов гидропереработки с применением аддитивных технологий

Вдовиченко В.А.^{1,2}, Лысиков А.И.^{1,2}, Воробьева Е.Е.¹, Полухин А.В.¹, Пархомчук Е.В.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

vdovichenko@catalysis.ru

Носители катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций чаще всего представляют собой гранулы из метастабильных фаз оксида алюминия, однако для них возможны значительные диффузионные ограничения и относительно быстрая дезактивация в тяжёлом нефтяном сырье [1]. Вариативность в загрузке гранулированного катализатора может приводить к неоднородности насыпного слоя, оказывающей влияние на активность всего каталитического процесса [2].

Перспективным является приготовление блочных функциональных материалов. Традиционно такие монолиты на основе непористых веществ имеют прямые каналы, что значительно уменьшает гидравлическое сопротивление. Однако низкая удельная поверхность и сниженная радиальная диффузия делают такие катализаторы непригодными для процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков.

Методы аддитивных технологий позволяют решить эти проблемы путем получения пористых блоков с пересекающимися каналами [3]. Для придания катализатору необходимой структуры каналов можно использовать 3D-темплат заданной геометрии, напечатанный на 3D-принтере полимерным материалом, который в дальнейшем выжигается из конечного продукта [4]. Для улучшения тепломассопереноса можно структурировать каналы в виде поверхностей с нулевой кривизной – трижды периодических минимальных поверхностей [5] (рис. 1, гироид), получивших распространение в оптимизации геометрии теплообменников за счёт улучшенных свойств массо- и теплопереноса по сравнению с агрегатами с прямыми каналами [6].

Получение блоков состояло из следующих этапов:

1. Создание 3D-модели, повторяющей геометрию реактора высокого давления микро-Берти с каналами структуры гироид.
2. Печать 3D-темплатов из коммерчески доступных пластиков – PLA и ABS.
3. Приготовление алюмооксидной пасты. К гидроксиду алюминия добавлялся пептизатор (HNO_3), пластификаторы ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{O}$, и парафиновое масло), отошующие добавки (γ -, η -оксиды алюминия, псевдобемит) для формирования пластичной массы и контроля условий сушки.
4. Интрузия пасты в 3D-печатный темплат.
5. Провяливание композита и сушка.
6. Высокотемпературная обработка с изотермическими выдержками (350 °C + 700 °C) для удаления органических добавок и дегидратации гидроксида.

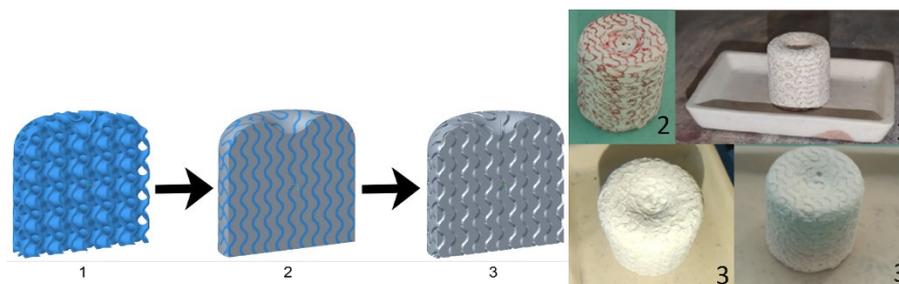


Рис. 1. Схема получения и фотографии монолита с заданной структурой каналов с использованием 3D-печатного темплата: для 1 – 3D-печатный темплат, 2 – композит 3D-темплата и пластичной массы, 3 – оксид алюминия

Обнаружено, что условия сушки композита (3D-темплат+пластичная масса) оказывают значительное влияние на прочность получаемого алюмооксидного блока. Благодаря варьированию пластификаторов, отошающих добавок и их количества, а также подбору условий сушки, удалось значительно снизить трещиноватость, возникающую в процессе сушки, и получить связный каркас алюмооксидного блока.

Таким образом был получен блочный $(\gamma, \eta \rightarrow \theta)$ -оксид алюминия с трижды пересекающимися макроканалами, имеющими гироидальную геометрию и размер более 0,1 мм (рис. 1, табл. 1). Блок испытан в качестве катализатора процесса гидропереработки гудрона при $T = 410\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 100\text{ атм}$, $\text{ОСПС} = 0,62\text{ ч}^{-1}$. В начальный момент времени и через 100 ч проведения процесса катализатор в виде блока проявил бóльшую активность по сравнению с гранулами (3x5 мм) того же состава, что может быть обусловлено изменениями в величине гидравлических торможений и внешнедиффузионных факторах протекания процесса.

Табл. 1. Физико-химические свойства блочного катализатора

СБЭТ, м ² /г	$V_{\text{общий}}$, мл/г по интрузии Hg	$V_{\text{макро}}$, мл/г по интрузии Hg	$V_{\text{мезо}}$, мл/г по N ₂ порометрии	Кислотность по ТПД NH ₃ , ммоль/г
192	0,56	0,30	0,37	0,250

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036)

Литература:

- [1] Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Парунин П. Д., Семейкина В. С., Пармон В. Н. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 9. С. 981-999.
- [2] Анчита Х., Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. СПб: Профессия, 2013. С. 168.
- [3] Краснов А. А., Смоленцев Е. В. // Инновационная наука. 2016. №12-2.
- [4] Michorczyk P., Hędrzak E., Węgrzyniak A. // Journal of Materials Chemistry A. 2016. V. 4. No 48. P. 18753-18756
- [5] Lysikov A. I., Vorobyeva E. E., Polukhin A. V., Lazarenko N. S., Vdovichenko V. A., Parkhomchuk E. V. // Petroleum Chemistry. 2022. V. 62. No. 10. P. 1154-1161
- [6] Singh S., Mehta B., Kumar P., Asfer M. // Transport in Porous Media. 2023. V. 146. No 3. P. 669-701.

Платиновые и палладиевые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для гидрирования производных фурана, полученных из биосырья

Дубиняк А.М., Куликов Л.А., Максимов А.Л.
 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
 Химический факультет, Москва, Россия
 atesller@mail.ru

Пористые ароматические каркасы (РАФ) – это полимерные структуры из ароматических колец, соединенных углерод-углеродными связями. Преимущества РАФ заключаются в высокой термической и химической стабильности, а также в возможности внедрения в их структуру различных функциональных групп, в связи с чем пористые ароматические каркасы используются в качестве носителей для гетерогенных катализаторов гидропроцессов.

Данная работа посвящена исследованию активности катализаторов на основе наночастиц платины и палладия, иммобилизованных в порах ароматических каркасов, в реакции гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) – одного из основных продуктов переработки полисахаридов (Схема 1). Гидрирование 5-ГМФ позволяет получить продукты с высокой добавленной стоимостью, в том числе 2,5-дигидроксиметилфуран (ДГМФ), 5-гидроксиметилтетрагидрофурурол (ГМТГФ), 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофуран (ДГМТГФ).

Для гидрирования 5-ГМФ были применены катализаторы на основе немодифицированного пористого ароматического каркаса, и каркаса, модифицированного аминогруппами: РАФ-30 и РАФ-30-NH₂. Благородные металлы иммобилизовали в поры носителя путем пропитки ацетатом палладия (II) и хлоридом тетрааминоплатины (II) с последующим восстановлением боргидридом натрия.

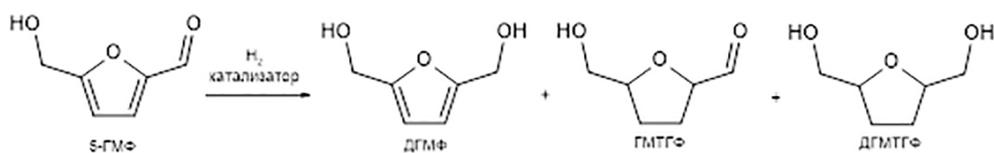


Схема 1. Схема гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола.

УДм-06

Таблица 1. Гидрирование 5-ГМФ на платиновых и палладиевых катализаторах.
Условия реакции: 5-гидроксиметилфурфурол (70.8 мкл, 0.725 ммоль)H₂O (600 мкл), катализатор (3 мг)3 МПа H₂, 2 часа, 40°C.

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %			
		ДГМФ	ГМТГФ	ДГМТГФ	Другие продукты*
Pt-PAF-30	94	55	4	9	26
Pt-PAF-30-NH ₂	45	25	-	-	20
Pd-PAF-30	93	23	24	32	14
Pd-PAF-30-NH ₂	100	-	38	57	5

*Другие продукты: 5-метил-2-фуранметанол, 5-метил-2-фурантетрагидрометанол, 1,2-гександиол, 5-метилфурфурол, 2,5-гександиол.

Согласно таблице 1, гидрирование на платиновых катализаторах протекает преимущественно по альдегидной функциональной группе в молекуле 5-ГМФ. Катализаторы Pd-PAF-30 и Pd-PAF-30-NH₂ активны в гидрировании как C=O связи, так и фуранового кольца, при этом палладиевый катализатор на аминомодифицированном носителе проявляет наибольшую активность (конверсия 100%) среди исследованных систем при наименьшем выходе побочных продуктов (всего 5%).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-19-00380.

Катализаторы гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти на основе нанотрубок галлуазита, гидрофобизированных триэтоксисиланами

Климовский В.А., Засыпалов Г.О.

*Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
vovan.klimovsky@gmail.com*

Высокие темпы экономического роста крупных развивающихся стран (Китай и Индия) определяют растущий спрос на жидкие энергоносители, в частности на нефть. Одновременно с этим резкие изменения цен на нефть и непредсказуемость её поставок на мировые рынки вынуждают многие страны к поиску альтернативных источников углеродсодержащего сырья. Эффективным решением является переработка лигноцеллюлозной биомассы, мгновенный пиролиз которой позволяет получать жидкий продукт – бионефть с выходом до 75 %мас. Высокое содержание кислорода (до 40 %мас.) определяет такие свойства бионефти, как вязкость, кислотность и сравнительно невысокая теплотворная способность (16-19 МДж/кг). Использование селективных катализаторов, проявляющих стабильность в условиях каталитической гидродеоксигенации (ГДО), позволяет значительно улучшить свойства лигноцеллюлозной бионефти и получать компоненты моторных топлив и индивидуальные мономеры

Наиболее эффективными каталитическими системами, активными в ГДО лигноцеллюлозной бионефти считаются бифункциональные катализаторы на основе благородных металлов с умеренной кислотностью и мезопористостью [1]. Низкая стабильность катализаторов гидродеоксигенации остается одним из основных препятствий для их промышленного использования. Высокое содержание воды и фенольных соединений в бионефти приводит к выщелачиванию активной фазы и дезактивации каталитической системы. Одним из возможных решений является использование в качестве каталитической системы «нанореакторов», представляющих собой экранированные катализаторы типа «ядро-оболочка» [2].

В данной работе были синтезированы Pt-содержащие катализаторы (содержание платины 2 %мас.) на основе нанотрубок галлуазита, модифицированных октил- и гексадецилтриэтоксисиланом. Кроме того, был синтезирован катализатор сравнения на основе исходных нанотрубок галлуазита. Полученные образцы обозначены как Pt/ГНТ-С8, Pt/ГНТ-С16 и Pt/ГНТ, соответственно. Установлено, что предварительная гидрофобизация поверхности алюмосиликатных нанотрубок способствовала закреплению наночастиц активной фазы преимущественно во внутренней полости галлуазита. Активность полученных образцов катализаторов исследована в ГДО модельных молекул бионефти – фенола, анизола и гваякола. Каталитические испытания

проводили в интервале температур 120–180 °С в реакторах периодического действия при давлении $H_2 = 3.0$ МПа и мольном соотношении субстрат/металл = 200 в течении 3ч.

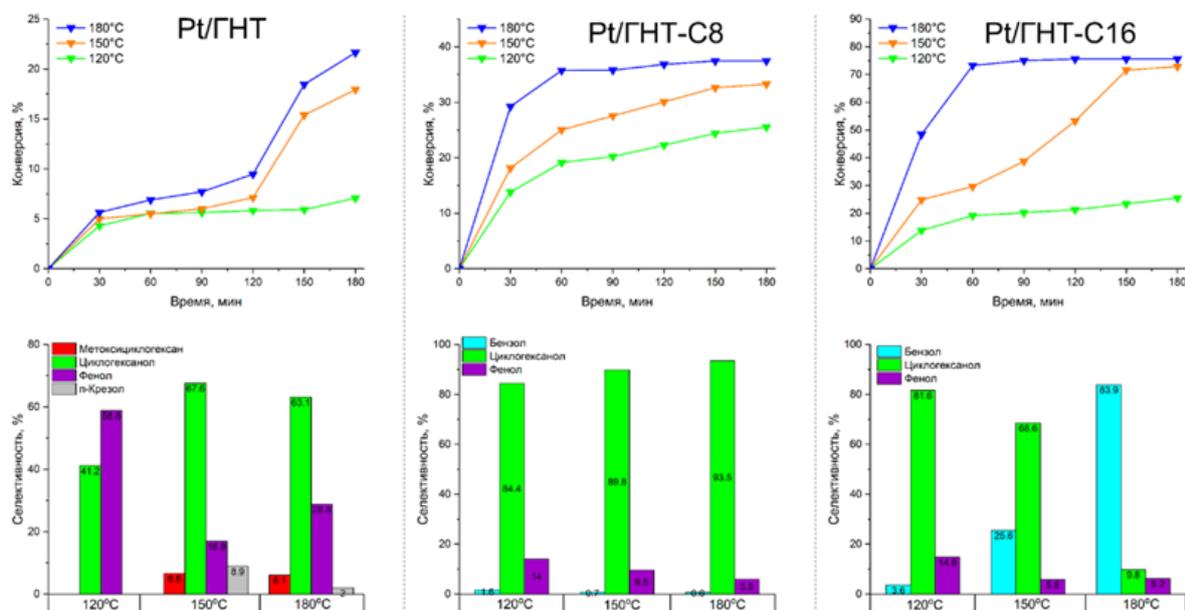


Рис. 1. Кинетика и селективность по продуктам ГДО модельной смеси анизол-вода на катализаторах Pt/GHT, Pt/GHT-C8, Pt/GHT-C16

При использовании Pt-содержащих катализаторов основным маршрутом протекания ГДО выступала деоксигенация. Гидрогенолиз связей $C_{аром}-OH$ и $C_{аром}-OCH_3$ в органических субстратах позволил снизить соотношение O/C для смеси продуктов. Наибольшую активность в ГДО модельной смеси анизол-вода проявил катализатор Pt/GHT-C16 ($TOF = 905 \text{ ч}^{-1}$).

Установлено, что модификация галлуазита триэтоксисиланами позволяет получать носители катализаторов ГДО, характеризующиеся повышенной стабильностью в водной среде. Значения TON составили 68 и 430 кг продукта/кг катализатора для образцов Pt/GHT и Pt/GHT-C16, соответственно.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2022-0002.

Литература:

- [1] Засыпалов Г.О., Климовский В.А. и др. // Нефтехимия, 2023, Т. 63, № 6, с. 775-808.
 [2] Глотов А.П., Новиков А.А. и др. // Catalysis Today, 2021, №378, с. 33-42.

Гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций на высокопроцентных NiMo/Al₂O₃ катализаторах

Юсовский А.В., Болдушевский Р.Э., Можаяев А.В., Никольшин П.А.
Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва, Россия
YusovskijAV@vniinp.rosneft.ru

В работе исследованы перспективы применения высокоактивных NiMo/Al₂O₃ катализаторов в процессе глубокой гидродеароматизации вторичных среднестиллятных нефтяных фракций с получением высокомаржинальных продуктов – дизельных топлив и маловязкой углеводородной основы для буровых растворов, а также проведена оценка влияния текстурных характеристик применяемого носителя на физико-химические характеристики и каталитическую активность синтезированных образцов катализаторов. В работе рассматривается одностадийная схема процесса гидрирования смеси легкого газойля каталитического крекинга, в большей степени, и легкого газойля замедленного коксования.

С использованием гетерополианионов PMo, лимонной кислоты и диэтиленгликоля на алюмооксидных носителях с различными текстурными характеристиками была синтезирована серия лабораторных NiMo/Al₂O₃ катализаторов. Пропиточный раствор готовили таким образом, чтобы обеспечить одинаковую массовую долю оксидов активных металлов в готовом катализаторе: MoO₃ – 23.5±0.1 % масс., NiO – 4.9±0.1% масс. Оценку каталитических свойств приготовленных образцов, а также наработку гидрогенизаторов, пригодных для выделения целевых, проводили на проточной лабораторной гидрогенизационной установке при температурах 340-380 °С, давление 10.0-20.0 МПа, кратность H₂/сырье = 1500 нл/л сырья, объемной скорости подачи сырья равной 1.0 ч⁻¹.

Показано, что увеличение концентрации пропиточного раствора для получения катализаторов с постоянной массовой долей активных металлов при изменении объема пор носителя с сохранением уровня поверхностной концентрации молибдена, влияет на дисперсность активной фазы и долю никеля в смешанной сульфидной фазе, а также на степень промотирования кристаллитов активной фазы и их ребер. Глубина гидрирования и удельная глубина гидрирования ароматических углеводородов при одинаковом содержании активной фазы в NiMo/Al₂O₃ катализаторах гидродеароматизации снижается при снижении содержания Ni в составе NiMoS-фазы.

Опираясь на результаты проведенных экспериментов, предложены две принципиально отличающиеся технологические схемы получения компонентов дизельного топлива и маловязкой углеводородной основы для буровых растворов из 100 % смеси вторичных газойлей с применением разработанного NiMo/Al₂O₃ катализатора.

УДм-08

Показана возможность использования синтезированного NiMo/Al₂O₃ катализатора, проявившего наибольшую активность, для получения компонента дизельного топлива марки ДТ-Е-К5 по ГОСТ 32511-2013, а также углеводородную основу для буровых растворов Группы II по классификации OGP низкосернистых (менее 1 ppm) и содержащих менее 1,4% масс. ароматических углеводородов из смеси вторичных дистиллятов (преимущественно ЛГКК) при давлении 15–20 МПа в одностадийном процессе. Двухступенчатая технология позволяет получать компонент дизельного топлива арктического, класса 4, экологического класса К5, марки ДТ-А-К5, а также углеводородную основу для буровых растворов Группы III по классификации OGP, сравнимую по качеству с промышленными образцами

Бицеолитные NiW катализаторы для второй стадии гидрокрекинга

Голубев И.С., Дик П.П., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

golubev@catalysis.ru

В последние десятилетия возрастает интерес к разработке новых и улучшению существующих технологий переработки нефти, которые могут обеспечить более эффективное использование углеводородных ресурсов и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Гидрокрекинг является одной из ключевых технологий в данной области, направленной на получение керосиновой и дизельной фракций высокого качества. Наиболее эффективными с точки зрения переработки сырья являются двухстадийные установки гидрокрекинга, где ключевую роль в производительности процесса играют катализаторы. Наиболее часто в промышленности для второй стадии гидрокрекинга используются NiW катализаторы на основе высокомодульного ультрастабильного цеолита Y. Целью данной работы было выявление эффекта от использования комбинации двух цеолитов Y в одном катализаторе.

Для приготовления катализаторов гидрокрекинга были использованы два высокомодульных цеолита Y с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, характеристики которых приведены в таблице 1. Массовое содержание цеолитов в носителях подбирали таким образом, чтобы концентрация БКЦ в носителе составляла 2,1 мкмоль/г.

Таблица 1. Физико-химические характеристики цеолитов.

Цеолит	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г
Y1	132	0.59	0.27	0.32	947	83	16
Y2	65	0.57	0.35	0.22	801	29	30

Характеристики катализаторов, обозначенных как NiW/Y1(X)Y2(Z), где X и Z – массовое содержание в носителе цеолитов Y1 и Y2 соответственно, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические характеристики бицеолитных катализаторов.

Катализатор	Содержание, масс. %		Текстурные характеристики		
	Ni	W	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$
NiW/Y1(2,5)	3,6	19,1	205	0,55	0,011
NiW/Y1(1,5)Y2(3,5)	3,8	19,1	210	0,54	0,014
NiW/Y1(1,0)Y2(5,0)	3,7	19,1	215	0,49	0,015
NiW/Y2(8,0)	3,8	19,1	230	0,45	0,020

УДм-09

Каталитические свойства бицеолитных катализаторов сравнивались с моноцеолитными катализаторами в процессе гидрокрекинга остатка, полученного с двухстадийной установки гидрокрекинга. Условия процесса были приближены к промышленным и характерны для второй стадии гидрокрекинга: $P=160$ атм., ОСПС = $1,4 \text{ ч}^{-1}$, объемное соотношение $\text{H}_2/\text{сырье}$ 750 нл/л. $T = 350\text{-}370^\circ\text{C}$ с шагом в 5°C . На рисунке 1 приведены показаны выходы различных продуктов при конверсии 55%, а также температура, необходимая для достижения этой конверсии.

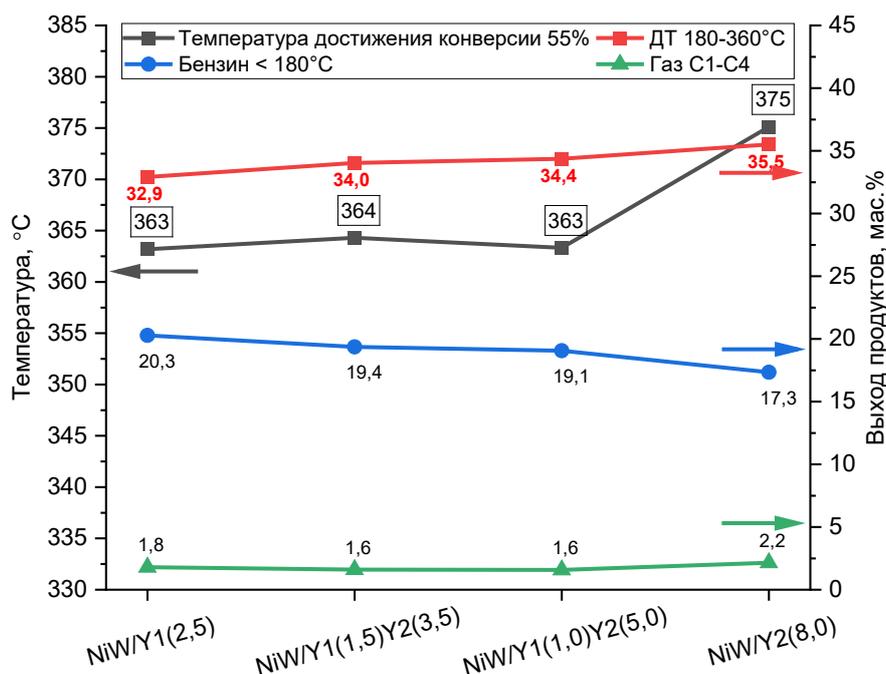


Рис. 1. Результаты активности и селективности катализаторов при конверсии 55%

Результаты показали, что разница в температуре достижения конверсии 55 % между моноцеолитными катализаторами составляет более 10°C несмотря на высокое содержание цеолита в образце $\text{NiW/Y2}(8,0)$. При этом данный образец демонстрирует более высокий выход дизельной фракции, превышающий более чем на 3,5% выход ДТ на катализаторе $\text{NiW/Y1}(2,5)$. Также показано, что оба бицеолитных катализатора имеют близкую температуру, необходимую для достижения 55% конверсии, и дают одинаковое распределение продуктов гидрокрекинга. Выход газа, нефти и дизельного топлива составляет $1,6 \pm 0,1$, $19,2 \pm 0,2$ и $34,2 \pm 0,2$ масс. % соответственно. Тем не менее, существуют различия в каталитических характеристиках моноцеолитных катализаторов и бицеолитных катализаторов. По сравнению с образцом $\text{NiW/Y1}(2,5)$ выход дизельного топлива на бицеолитных катализаторах приблизительно на 1 масс. % больше при близкой температуре процесса.

Благодарности: Работа выполнена в рамках бюджетного проекта Министерства образования и науки Российской Федерации № FWUR-2024-0037 для Института катализа им. Г.К. Борескова.

Каталитическая гидропереработка пластиковых отходов в ценные углеводороды

Воробьева Е.Е.^{1,2}, Вдовиченко В.А.^{1,2}, Полухин А.В.¹, Лысиков А.И.^{1,2}, Пархомчук Е.В.^{1,2}

Климов А.А.³, Архаров Д.И.³, Королев П.Н.³, Сесин В.М.³

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

2 – *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

3 – *ООО “Ониум +”*

catherina.vorobieva@gmail.com

Начиная с 1990 года спрос на пластик увеличивается на 5% каждый год. При этом увеличение спроса соответственно увеличивает и количество производимых пластиковых отходов. В целях повторного использования пластика и получения вторичной гранулы подходит небольшая его часть. В основном, это относительно чистые и однородные пластиковые отходы, полученные от производств. Смешанные или сильно загрязненные пластиковые отходы используются в лучшем случае, как альтернативное топливо (RDF) и сжигаются в цементных печах, а в подавляющем большинстве случаев просто размещаются на полигонах ТКО. Отметим, что до 2030 года установлены целевые показатели по снижению размещения отходов, утвержденные указом президента «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года». Снижение должно произойти на 50% до 2030 года, однако без применения способов переработки смешанных пластиков данный показатель выполнить невозможно. В настоящее время многими компаниями и научными коллективами по всему миру ведутся работы по химической и термохимической переработке отходов такого типа. При этом чаще всего пластиковые отходы перерабатывают в пиролизное масло, воздействуя на пластик термически в бескислородной среде. Использование именно пиролизного масла или его фракции при производстве топлива с применением подходов гидрокрекинга, термохимической и каталитической переработки позволяет сделать процесс выгодным [1, 2].

В рамках данной работы использовались традиционные гидрокаталитические подходы с целью получения ценных углеводородов из пиролизного масла. В качестве катализатора использовали фракцию 0,2-0,25 мм оксида алюминия с нанесенными полисоединениями никеля, кобальта и молибдена. Каталитический эксперимент проводили на лабораторной установке, оснащенной капиллярным реактором объемом 5 см³, в следующих условиях: температура процесса 310 °С, давление водорода 80 атм, ВСГ/сырье = 1000, ОСПС = 0,5 ч⁻¹. В качестве сырья использовали фракцию пиролизного масла с диапазоном кипения до 300 °С. Пробег катализатора составил 140 ч. Отработанный катализатор извлекался вместе с реактором и был разделен на 3 участка (начало, середина и конец реактора) для изучения текстурных свойств.

УДм-10

Используемый образец катализатора представлял собой мезо-макропористый $\text{CoMoNi/Al}_2\text{O}_3$ (Рис.1, Таблица 1). В среднем мезопористая часть образца представляла собой поры размером 5-10 нм, а макропоры – 200-300 нм.

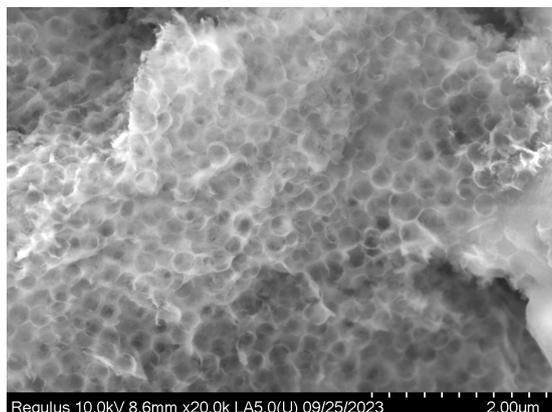


Рис.1. Изображение СЭМ используемого образца катализатора

Таблица 1 – Текстульные свойства катализатора до и после реакции согласно методу низкотемпературной адсорбции азота

	Свежий катализатор	Отработанный катализатор		
		начало реактора	середина реактора	конец реактора
$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	131	84	83	83
$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,26	0,24	0,20	0,20

После проведения реакции около 35 % поверхности и около 20 % объема катализатора было зауглерожено. Тем не менее, катализатор был активен в течение более 140 часов. В результате гидропереработки пиролизного масла удалось получить бесцветную смесь с запахом керосина, представляющую собой вариации длинноцепочечных нормальных и разветвленных насыщенных углеводородов.

Оптимизация условий и состава катализатора могут сделать данную технологию эффективной, создавая предпосылки для экономически выгодного вовлечения смешанных и загрязненных пластиковых отходов в производственные цепочки, стимулируя производство экологически чистых масел и ценных углеводородов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

Литература:

[1] Kunwar B. et al. Plastics to fuel: a review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Т. 54. – С. 421-428.

[2] Указ Президента РФ «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года» от 7 мая 2024 года. – URL: <http://kremlin.ru/events/president/news/73986>.

Получение жидких углеводородов методом термического растворения биоуглей из опила

Крысанова К.О., Куликова М.В., Крылова А.Ю., Куликов А.Б., Иванцов М.И.
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Москва, Россия
k_krysanova@ips.ac.ru

В настоящее время поиск новых сырьевых источников для энергетических и нефтехимических отраслей является важной и актуальной задачей. Более того особый интерес уделяется возобновляемым источникам ввиду их большей экологичности и доступности в сравнении с ископаемыми. Другой важной тенденцией, определяющей развитие научных исследований в областях, традиционно основанных на ископаемых источниках энергии, является необходимость снижения углеродного следа т.е. существует тренд на декарбонизацию.

Одним из таких возможных возобновляемых сырьевых источников является биомасса, а также продукт ее термохимической обработки – биоуголь. Более того биоуголь может быть рассмотрен как более экологичный отличающийся CO₂-нейтральностью аналог нативных ископаемых углей, так как обладает схожими с ископаемыми углями теплотехническими характеристиками. И как следствие может быть вовлечен в классические схемы углехимической переработки, к которым относится получение жидких углеводородов прямым ожижением. Основы данного процесса были заложены Ф. Бергиусом еще в начале прошлого столетия и нашли применение в получении авиационных топлив для военных нужд нацистской Германии: на территории Германии было построено более 10 заводов, перерабатывающих бурый уголь в жидкие углеводороды. Однако интерес к данной тематике начал угасать после 80-х годов и на сегодняшний день действует только 1 завод по прямому ожижению углей (Маньчжурия, Китай). Следует отметить, что этот процесс отличается низкими экологическими показателями и изменение сырья с ископаемых углей на биоугли может сделать его более привлекательным для реализации.

В работе была показана принципиальная возможность получения жидких углеводородов термическим растворением биоуглей из опила, полученных двумя низкотемпературными методами: гидротермальной карбонизацией и торрефикацией.

Термическое растворение проводили при температуре 400°C и длительности процесса 1 ч, в качестве донора водорода был использован тетралин. Процесс протекал без присутствия катализатора. Было установлено, что биоугли, полученные разными методами, но имеющие схожие атомные отношения O/C и H/C демонстрировали сопоставимые показатели конверсии (более 90%) и выхода жидких углеводородов (более 65%). Однако биоугли, полученные методом торрефикации характеризовались большим выходом газообразных продуктов. Также было проведено исследование

УДм-11

влияние температуры на состав жидких продуктов терморастворения биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией опила. Установлена возможность селективного образования моноциклических ароматических соединений и фенолов: при температуре процесса 450°C выход моноароматических соединений достигал 56%, а фенолов 16%. Конверсия биоугля при этом достигала 86%. Показано, что температура реакции значительно влияет на состав жидких продуктов: повышение температуры приводит к снижению содержания фенолов в составе продуктов и росту моноароматических соединений.

Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности двухстадийной переработки биомассы, которая заключается в предварительной термохимической обработке материала (гидротермальной карбонизацией или торрефикацией) с целью ее деоксигенации, и последующем терморастворении биоуглей. Преимуществом такого подхода является не только снижение кислорода в составе биоуглей и как следствие снижение выхода кислородосодержащих продуктов при их переработке, но и возможность влияния на свойства получаемого материала на первом этапе. Что позволит получать унифицированное сырье для последующей переработки, и сделает возможным более селективно влиять на качество получаемых продуктов.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН

Гидроконверсия рапсового масла в компоненты биоавиакеросина в присутствии катализаторов на основе фосфидов Ni

Шаманаев И.В., Власова Е.Н., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Федоров А.Ю., Яковлев И.В., Бухтиярова Г.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

i.v.shamanaev@catalysis.ru

Триглицериды жирных кислот являются удобным сырьём для эффективного получения n-алканов. В процессе гидродеоксигенации (удаление кислорода при ~300 °С, 3–7 МПа H₂, в присутствии гетерогенных катализаторов) образуются n-C18 и n-C17 углеводороды и, в меньшем количестве (в зависимости от состава исходных масел и жиров), n-C16 и n-C15 углеводороды. Несмотря на то, что эти продукты совместимы с традиционным топливом, они обладают высокими температурами замерзания (28 °С для n-C18 и 22 °С для n-C17), что ограничивает их прямое использование. Изомеризация позволяет снизить температуры застывания (–21 °С для ди-изо-C18 и –25 °С для ди-изо-C17), однако для таких видов топлива как авиакеросин необходимы более низкотемпературные компоненты (температура застывания для марки Jet A-1 –47 °С, для марки ТС-1 –60 °С). Поэтому также требуется гидрокрекинг для получения фракции углеводородов C8–C15 (основные компоненты авиакеросинов). Катализаторы на основе фосфидов никеля зарекомендовали себя как перспективные альтернативные системы сульфидным катализаторам гидроочистки [1]. Ni₂P проявляет высокую активность в гидродеоксигенации и также, при использовании цеолит-содержащего носителя, эффективен в процессах конверсии углеводородов [2].

Цель данной работы – исследование катализаторов на основе Ni₂P и цеолит-содержащих носителей (Al₂O₃-ZSM-22, -ZSM-23, -ZSM-5) в одностадийном процессе (гидроконверсии) получения компонентов биоавиакеросина из рапсового масла.

Носители получали смешением порошков цеолитов и бёмита (Disperal 20) в массовом соотношении 30:70 с последующей пептизацией (раствором HNO₃), экструзией, сушкой и прокаливанием. Предшественники катализаторов готовили методом пропитки по влажёмкости фракции 0.25-0.5 мм полученных носителей раствором Ni(CH₃COO)₂·4H₂O. После сушки и прокаливания образцы восстанавливали *in situ* в каталитическом реакторе при 400 °С в потоке водорода. Для получения Ni₂P проводили фосфидирование раствором PPh₃ в n-додекане при 250 °С. Гидроконверсию рапсового масла (10% в n-додекане) проводили в проточном реакторе при 290–340 °С, 2 МПа, H₂/сырьё=600 Нсм³/см³, ОСПС=5.3 ч⁻¹.

По результатам физико-химических методов исследования на всех носителях удаётся сформировать фазу Ni₂P после фосфидирования с размерами частиц 6–8 нм. Методом ²⁷Al MAS ЯМР показано отсутствие сильного взаимодействия фосфора с носителем – не наблюдается формирования AlPO₄. Результаты ПЭМ с ЭДС

УДМ-12

картированием свидетельствуют о расположении частиц Ni_2P как на поверхности Al_2O_3 , так и на кристаллитах цеолитов.

Конверсия рапсового масла для всех катализаторов составляет 100%. В случае образцов с цеолитами ZSM-23 и ZSM-22 содержание изо-алканов составляет 60–70%, при этом преимущественно это C13–C19 углеводороды. В случае ZSM-5 образуются преимущественно лёгкие алканы (C5–C9, содержание изо-алканов – 63%). Катализатор, приготовленный на смешанном носителе Al_2O_3 -ZSM-5-ZSM-22 (70:15:15) показывает сопоставимые результаты с катализатором $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZSM-5 (содержание изо-алканов – 65%).

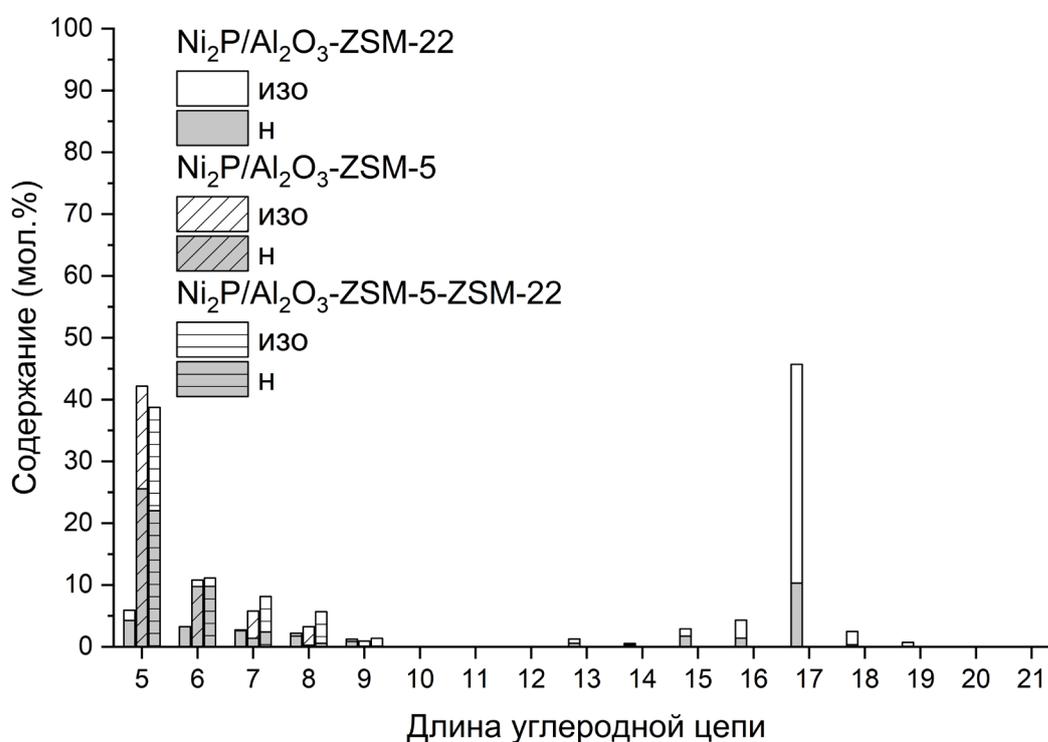


Рис. 1. Распределения продуктов гидроконверсии рапсового масла. $T=340\text{ }^\circ\text{C}$, $P=2\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600\text{ Нсм}^3/\text{см}^3$, $\text{ОСПС}=5.3\text{ ч}^{-1}$

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00371).

Литература:

- [1] Shamanaev I.V., Shamanaeva I.A., Parkhomchuk E.V., Bukhtiyarova G.A. // Catalysts. 2022, V. 12(11). P. 1486.
- [2] Shamanaev I.V., Vlasova E.N., Scherbakova A.M., Pakharukova V. P., Gerasimov E.Y., Yakovlev I.V., Bukhtiyarova G.A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2023. V. 359. P. 112667.

Получение водорода из газообразной муравьиной кислоты с помощью катализаторов на основе MoS₂

Нищаклова А.Д.¹, Булушев Д.А.², Коцун А.А.¹, Федоренко А.Д.¹, Окотруб А.В.¹,
Булушева Л.Г.¹

1 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

nishchakova@niic.nsc.ru

Одной из актуальных задач катализа последнего десятилетия является разработка эффективных катализаторов выделения водорода из его жидких органических носителей. Среди них можно выделить муравьиную кислоту, содержащую 4,4 масс.% водорода и которую можно получить в качестве побочного продукта гидролиза целлюлозы из биомассы или гидрированием CO₂ [1]. В настоящее время наибольшую эффективность в получении водорода из муравьиной кислоты проявляют гетерогенные катализаторы, представляющие собой металлы платиновой группы в высокодисперсном состоянии, нанесенные на преимущественно углеродные носители с высокой площадью поверхности. Тем не менее, в рамках высокого расхода катализатора важен подбор более дешевого аналога. Катализаторы на основе MoS₂ также известны своей активностью в получении H₂ из HCOOH [2], однако они изучены достаточно слабо.

В данной работе была синтезирована линейка катализаторов на основе дисульфида молибдена. MoS₂ был синтезирован методом термоудара аэрогеля состава (NH₄)₂MoS₄ в атмосфере аргона при температуре 600 °С в течение 10 с [3]. Он был допирован никелем (Ni_{0.1}Mo_{0.9}S₂) и азотом (N-Ni_{0.1}Mo_{0.9}S₂) путем изменения состава аэрогеля или атмосферы проведения синтеза с Ar на NH₃. Также был синтезирован гибридный материал N-Ni_{0.1}Mo_{0.9}S₂/rGO путем добавления в аэрогель восстановленного оксида графита.

Четыре полученных катализатора были исследованы набором физико-химических методов (РФЭС, ПЭМ, РФА и др.), а их активность была протестирована в реакции получения водорода из газообразной муравьиной кислоты. Интересно, что во всех образцах, кроме N-Ni_{0.1}Mo_{0.9}S₂/rGO, было замечено образование CH₃OH в качестве побочного продукта реакции, что обеспечило достаточно большую разницу в селективности получения водорода на изучаемых катализаторах (Рис. 1). Допирование никелем и азотом привело к повышению кажущейся энергии активации процесса с 64 до 84 кДж/моль, однако последующее введение rGO в качестве носителя понизило её до начального значения. Кроме понижения энергии лимитирующей стадии процесса, введение восстановленного оксида графита уменьшило температуру 50% конверсии муравьиной кислоты до 175 °С, а также обеспечило стабильность каталитических частиц в условиях реакции в течение 5 часов тестирования.

УДМ-13

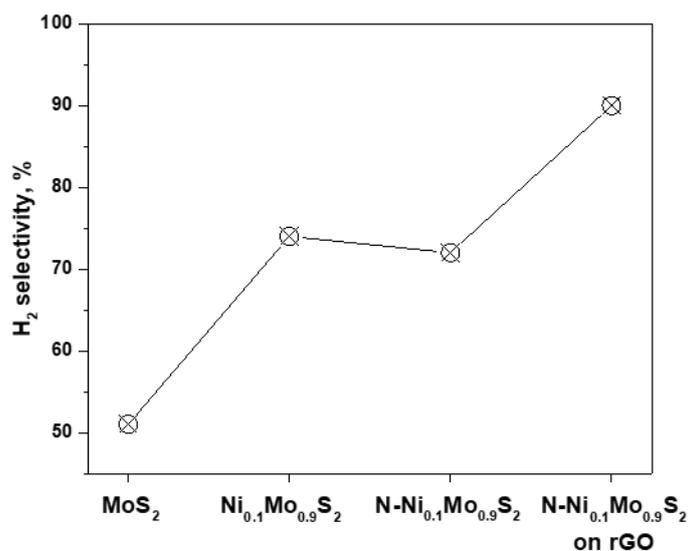


Рис. 1. Селективность получения водорода в зависимости от состава катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-00048.

Литература:

- [1] Bulushev, D. A., Ross, J. R. H. // ChemSusChem. 2018. V. 11. N. 5. P. 821–836.
- [2] Koroteev, V. O., Bulushev, D. A., Chuvilin, A. L., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. // ACS Catal. 2014. V. 4. N. 11. P. 3950–3956.
- [3] Kotsun, A. A., Alekseev, V. A., Stolyarova, S. G., Makarova, A. A., Grebenkina, M. A., Zubareva, A. P., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 947. P. 169689.

УДм-14

Регулирование гидрирующих и кислотных свойств NiMo/USY-Al₂O₃ катализаторов гидрокрекинга за счет использования пропиточных растворов различного состава

Ревакин М.Е., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Климов О.В., Носков А.С., Казаков М.О.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
misha_biysk@mail.ru

Современные катализаторы гидрокрекинга (ГК) – это бифункциональные системы, сочетающие гидрирующий и кислотный компоненты, в качестве которых преимущественно выступают Ni-Mo(W)-S и цеолит Y. Баланс между данными компонентами влияет на активность и селективность получаемых катализаторов ГК, а также на распределение продуктов процесса. Регулирование соотношения гидрирующе-дегидрирующих и кислотных характеристик цеолитсодержащих катализаторов ГК может достигаться за счет изменения условий нанесения гидрирующего компонента. Цель данного исследования – изучение влияния состава пропиточного раствора на физико-химические и каталитические свойства NiMo/USY-Al₂O₃ катализаторов гидрокрекинга. Для достижения поставленной цели была приготовлена серия образцов одинакового состава с использованием различных пропиточных растворов (предшественники Ni и Mo, фосфорная кислота (РА), лимонная кислота (СА)). Описание и текстурные характеристики носителя и соответствующих катализаторов представлены в таблице 1.

Полученные образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ОЭС-ИСП, РФА, ПЭМВР, ²⁹Si ЯМР, РФЭС, ТПВ, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Образцы катализаторов тестировали в модельных реакциях гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина (240°C; 3.5 МПа; 20 ч⁻¹; H₂/сырье 200 об./об.), а также гидрокрекинга н-декана (330°C и 350°C; 3.5 МПа; 8 ч⁻¹; H₂/сырье 500 об./об.) и н-гексадекана (280°C - 300°C; 4.0 МПа; 4 ч⁻¹; H₂/сырье 300 об./об.).

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Образец	Пропиточный раствор NiMo	Содержание, мас.%			Удельная поверхность, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	
		Ni	Mo	P		V _{общ}	V _{микро}
Носитель	-	-	-	-	415	0.70	0.07
Mo-Ni	Последовательно Mo→прокаливание→ Ni→прокаливание	2.7	9.4	-	328	0.54	0.06
NiMo+CA	Ni + Mo + ЛК	2.6	9.4	-	357	0.57	0.06
NiMo+PA	Ni + Mo + РА	2.9	10.0	2.0	306	0.50	0.06

Согласно полученным результатам, катализаторы имеют близкие текстурные характеристики. Значительного уменьшения объема микропор в катализаторах не

УДм-14

наблюдается. Результаты ПЭМВР, РФЭС и ТПВ показывают, что состояние и морфология нанесенных Ni и Mo для катализаторов, полученных с пропиточными растворами различного состава, отличаются. В то же время пропитка различными растворами влияет и на кислотные свойства катализаторов. Согласно данным ²⁹Si ЯМР присутствие лимонной кислоты в пропиточном растворе приводит к изменению соотношения Si/Al в каркасе цеолита Y. Проведено исследование взаимодействия предшественников нанесенных металлов (Ni и Mo) с ультрастабильным цеолитом Y.

Таблица 2. Конверсия n-декана, нафталина и дибензотиофена на исследуемых катализаторах

Образец	Гидрирующая функция		Кислотная функция	
	Конверсия, %		Конверсия n-декана, %	
	ДБТ	Нафталин	330°C	350°C
Mo-Ni	41.7	48.2	32.2	45.3
NiMo+CA	46.1	48.6	33.8	46.9
NiMo+PA	31.9	50.3	37.9	51.7

Изменение гидрирующих и кислотных свойств катализаторов ГК, полученных с использованием различных пропиточных растворов, приводит к изменению каталитических свойств (таблица 2). В реакции гидрокрекинга n-гексадекана было показано значительное увеличение конверсии для катализаторов, приготовленных с использованием модификаторов (рис. 1).

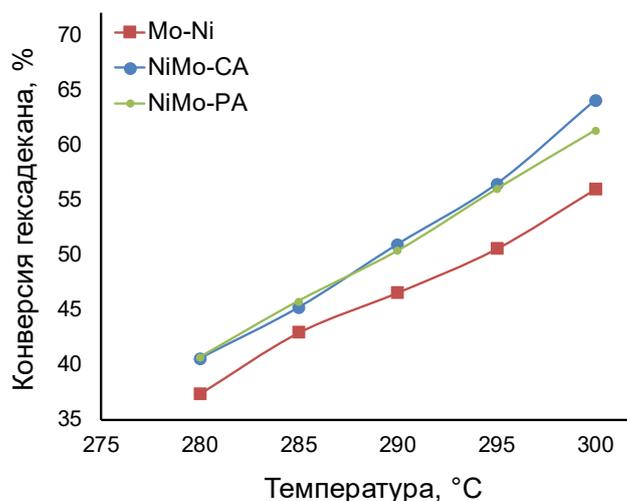


Рис. 1. Конверсия n-гексадекана на исследуемых катализаторах

В результате работы было показано, что использование пропиточных растворов различного состава на стадии нанесения металлов влияет на обе функции бифункционального катализатора ГК. Данный подход может быть использован для регулирования как гидрирующих, так и кислотных свойств цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

УДм-15

Масштабирование модели реактора с циркулирующим псевдоожиженным слоем и колонны с барботажным псевдоожиженным слоем методом МР-РІС

Кадыров Т.Р., Елышев А.В.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

Основной проблемой традиционной техники псевдоожижения является расширение масштабов реакторов от небольших лабораторных до крупных промышленных масштабов. Из-за эффекта масштабирования результаты, полученные в лабораторных масштабах, обычно приходится снова проверять в более крупных масштабах, где соответствующие эксперименты являются дорогостоящими и отнимают много времени, поскольку геометрические факторы богаты разнообразием и их трудно изучать [1,2].

С другой стороны, традиционные методы масштабирования, основанные на анализе подобия и размеров, требуют, чтобы свойства материала, такие как диаметр частиц, вязкость газа, сила тяжести и нормальная жесткость пружины, также масштабировались/модифицировались. Обычно это неосуществимо, поскольку свойства материала необходимо сохранять неизменными во время промышленного масштабирования.

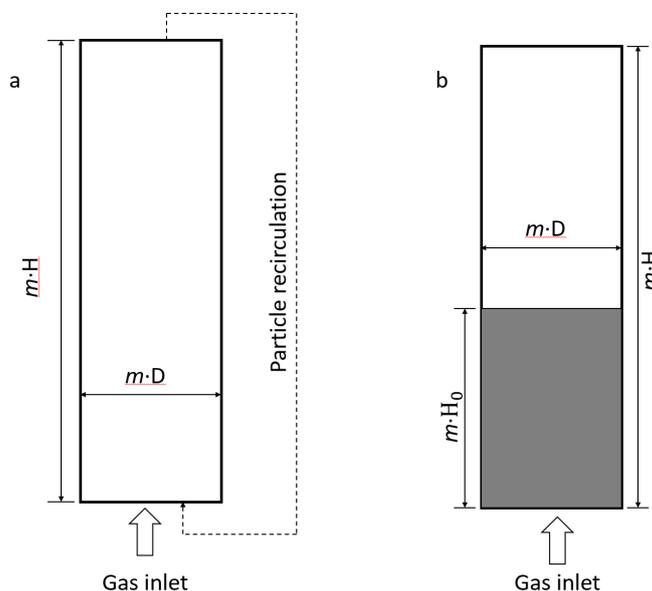


Рисунок 1 – 2D-геометрия: а) реактора CFB и б) колонны BFB

Данная работа посвящена изучению влияния увеличения высоты и диаметра реакторов с циркулирующим псевдоожиженным слоем (CFB) (рис. 1а) и барботажным псевдоожиженным слоем (BFB) (рис. 1б) путем выполнения многофазного метода частиц в ячейке (MP-PC). Моделирование проводилось с использованием многомасштабной модели сопротивления с минимизацией энергии (EMMS) [3,4].

УДм-15

Результаты моделирования сравнивались, чтобы продемонстрировать влияние диаметра и высоты на распределение твердых частиц и рабочую кривую. Основные выводы заключаются в следующем:

1) Осевое распределение пустот становится неоднородным с увеличением диаметра реактора, при этом увеличение высоты реактора мало влияет на распределение пустот.

2) Увеличение диаметра реактора приводит к увеличению твердого потока, а увеличение высоты реактора приводит к несколько меньшему твердому потоку.

3) Увеличение диаметра реактора приведет к увеличению потока вылетающего сверху реактора твердого вещества, а увеличение высоты реактора увеличит длину вылетающей области на рабочей кривой.

4) Увеличение диаметра или высоты колонны с барботажным псевдоожиженным слоем мало влияет на аксиальное и радиальное распределение объемной фракции твердых частиц.

Следует отметить, что в данной работе были проведены лишь очень предварительные исследования по моделированию масштабирования реактора с псевдоожиженным слоем. Не изучалось влияние масштаба длины и высоты реактора на химические реакции.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

Литература:

- [1] L.R. Glicksman, M.R. Hyre, P.A. Farrell, Dynamic similarity in fluidization, *International Journal of Multiphase Flow*. 20 (1994) 331–386.
- [2] J.M. Matsen, Scale-up of fluidized bed processes: Principle and practice, *Powder Technol.* 88 (1996) 237–244.
- [3] T. Kadyrov, F. Li, W. Wang, Impacts of solid stress model on MP-PIC simulation of a CFB riser with EMMS drag, *Powder Technol.* 354 (2019).
- [4] T. Kadyrov, F. Li, W. Wang, Bubble-based EMMS/DP drag model for MP-PIC simulation, *Powder Technol.* 372 (2020).

Оценка эффективности вовлечения в процесс каталитического риформинга новых сырьевых потоков с использованием усовершенствованной математической модели

Пчелинцева И.В.¹, Ивашкина Е.Н.², Чернякова Е.С.², Тажмуликов Д.Б.², Чузлов В.А.²

1 – Академия инжиниринга нефтяных и газовых месторождений, Томск, Россия

2 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Томск, Россия

PchelincevaIV@tomsk.oilteam.ru

Каталитический риформинг остается одним из базовых и ключевых нефтеперерабатывающих процессов. В качестве классического сырья риформинга используется прямогонная нафта 85-180°C, но возможно применение дополнительных потоков вторичного происхождения. С использованием усовершенствованной математической модели [1] процесса каталитического риформинга бензинов выполнена оценка эффективности вовлечения в переработку новых сырьевых потоков на примере нафты гидрокрекинга, наиболее благоприятного из всех типов сырья вторичного происхождения из-за повышенного содержания нафтеновых углеводородов. Расчет был выполнен при условиях процесса, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Технологические условия промышленной установки каталитического риформинга

Переработанное сырье, т	11821	30314	47997	88081	108988
Водород, %	87,7	87,6	87,1	87,1	85,9
Температура входа, °С	480	481	477	473	471
Расход сырья, м ³ /ч	132	141	141	149	152
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1505,1	1412,2	1423,6	1334,9	1299,3
Перепад температур, °С	68,4	69,0	66,9	64,3	63,3

Результаты расчета по математической модели позволили оценить характеристики целевого продукта при переработке классического сырья и нафты гидрокрекинга приведены в Таблице 2. При использовании в качестве сырья каталитического риформинга нафты гидрокрекинга с повышенным содержанием парафиновых углеводородов в своем составе, наблюдается снижение выхода целевого продукта при поддержании производства риформата с заданным октановым числом. Для классического сырья наблюдается стабильность параметров с небольшими колебаниями, в то время как нафта гидрокрекинга характеризуется более высоким соотношением парафиновых к нафтеновыми ароматическим углеводородам, а также значительно меньшей степенью изомеризации и ароматизации.

УДм-16

Таблица 2 – Результаты расчетов по модели характеристик целевого продукта при переработке классического сырья (а) и нефти гидрокрекинга (б)

а) классическое сырье риформинга

н-Парафины/и-Парафины	0,84	0,85	0,83	0,83	0,85
Выход водорода, % мас.	1,98	1,97	2,00	1,93	1,93
Степень изомеризации	51	51	50	50	52
Степень ароматизации	14,3	13,5	13,4	12,9	13,0
Ароматика, % мас.	55,1	54,4	54,8	53,5	53,5
Выход риформата, % мас.	89,5	90,2	89,8	90,1	90,4

б) нефтя гидрокрекинга

н-Парафины/и-Парафины	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Выход водорода, % мас.	2,18	2,12	2,17	2,12	2,11
Степень изомеризации	20	19	20	19	19
Степень ароматизации	16,9	16,0	16,8	15,9	15,8
Ароматика, % мас.	50,6	49,2	50,2	48,9	48,7
Выход риформата, % мас.	88,9	89,3	89,1	89,5	89,6

Использование нефти гидрокрекинга позволяет получить больший выход водорода по сравнению с классическим сырьем риформинга. Это снижает затраты на производство водорода для других процессов, таких как гидроочистка и изомеризация. Нефтя гидрокрекинга является благоприятным сырьем для получения риформата с высокой степенью ароматизации из-за большего содержания нафтенов, что способствует образованию ароматики. Это также способствует повышению октанового числа бензина риформинга.

Благодарности: Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-п.

Литература:

[1] И. В. Пчелинцева, Е. Н. Ивашкина, Е. С. Чернякова, Д. Б. Тажмуликов Совершенствование математической модели процесса каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора // ХимРеактор-25: СБОРНИК ТЕЗИСОВ XXV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ХИМИЧЕСКИМ РЕАКТОРАМ, Тюмень, 08–13 октября 2023 года. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 290-291.

Комплекс методов для определения физико-химических параметров термолизных масел и продуктов их гидрогенизационной переработки

Крестьянинова В.С.^{1,2}, Сайко А.В.^{1,2}, Долгушев П.А.¹, Климов О.В.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

kvs@catalysis.ru

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].

Главной проблемой на пути утилизации пластиковых отходов является их неоднородный химический состав, поэтому при их переработке преимущество имеют технологии, позволяющие из смеси разных пластмасс получать один целевой продукт. К таким технологиям относится термолиз – нагрев и разложение в анаэробных условиях [2].

Основным продуктом термолиза пластиков является термолизное масло (ТМ), представляющее собой смесь углеводородов с различными температурами кипения, содержащую гетероатомные соединения галогенов, серы, азота и кислорода. По ряду своих основных свойств термолизные масла сопоставимы с таким ценным природным ресурсом, как нефть [3].

Целью данной работы было создание комплекса методик анализа термолизного масла на основе известных традиционных подходах к анализу нефтепродуктов. Разработанный комплекс методик направлен на изучение фракционного, группового и элементного состава ТМ из смеси твердых бытовых отходов.

В рамках работы термолизное масло рассматривали как альтернативу такому нефтепродукту, как вакуумный газойль (ВГО). Этим обусловлен выбор методов анализа, характеризующих основные физико-химические свойства. Результаты анализов, в сравнении с типичным образцом ВГО представлены в таблице 1.

Для более детального изучения группового состава ТМ был проведен анализ методом высокотемпературной двумерной газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Основными классами углеводородов, представленными в ТМ, являются олефины и парафины, что закономерно при проведении термолиза полиолефинов, таких как полиэтилен и полипропилен.

ТМ было проанализировано на предмет содержания хлора методом ионной хроматографии со сжиганием образца. В результате было обнаружено следовое количество хлора в размере 67 ppm, что свидетельствует о том, что хлорсодержащие

УДм-17

соединения, образующиеся в процессе термолиза пластиковых отходов, удаляются в виде газового продукта.

Таблица 1. Результаты анализа ТМ и ВГО

Параметр	Методика анализа	ВГО	ТМ
Интервал кипения, °С	ASTM D7213	350-550	200-630
Плотность, г/мл (Т=100°С)	ASTM D7042	0,8945	0,7948
Кинематическая вязкость, мм ² /с (Т=100°С)	ASTM D7042	7,40	2,03
Содержание общего N, ppm	ASTM D5762-08	1081±30	2093±30
Содержание основного N, ppm	UOP 269-140	336±12	462±13
Содержание S, ppm	ASTM D5443	8486±70	1494±30
Содержание ароматических соединений, % масс	ASTM D7419	49,2±0,6	56,4±0,6

Термолизное масло и ВГО подвергли гидроочистке в условиях, используемых на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) для подготовки сырья каталитического крекинга. Продукты были охарактеризованы на ряд требований к сырью каталитического крекинга. Из полученных данных следует, что ТМ является потенциальной альтернативой ВГО. Это открывает возможность для переработки пластиковых отходов в процессах, используемых на действующих НПЗ совместно с традиционным нефтяным сырьём.

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

Литература:

- [1] Pellow D. N., The MIT Press 2004.
- [2] Бахонина Е. И. // Башкирский химический журнал. 2015. Т.22. С. 20–29.
- [3] Kusenbergh M., Zayoud A., Roosen M. // Fuel Processing Technology. 2022. 227. С. 20

Нанесенные на смешанные оксиды церия-циркония Pt-содержащие катализаторы для реакции паровой конверсии СО

Горлова А.М., Пахарукова В.П., Рогожников В.Н., Стонкус О.А., Потемкин Д.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
gorlova@catalysis.ru

С развитием водородных технологий, в частности, в транспортной сфере, возросла актуальность проблемы получения чистого водорода непосредственно на борту транспортного средства. Главным образом, решение этого вопроса важно в связи с известными трудностями при транспортировке и хранении этого газа. На текущий момент в качестве источников водорода рассматривается метан и ряд других органических соединений (пропан, метанол, этанол, диметоксиметан и др.). Их каталитическая конверсия позволяет получить синтез-газ, из которого для выделения чистого водорода необходимо удалить СО и СО₂. В случае монооксида углерода прибегают к процессу паровой конверсии (ПК СО), позволяющей снизить его концентрацию до ≈1 об.% путем окисления до СО₂, который легко удаляется из смеси адсорбционными методами [1]. Дальнейшая реализация процессов метанирования или избирательного окисления СО приводит к получению водорода приемлемой чистоты для использования в качестве топлива в низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной.

Для проведения ПК СО в рамках процесса получения водорода в портативных установках в качестве перспективных вариантов рассматриваются платиновые катализаторы, нанесенные на диоксид церия или смешанные оксиды на его основе [1]. В отличие от катализаторов ПК СО, используемых в промышленности, они не требуют длительной предварительной активации и толерантны к следам кислорода в газе. При этом платиновые катализаторы позволяют проводить ПК СО при относительно низких температурах, что помогает снизить влияние термодинамических ограничений этой реакции, вызывающих снижение степени превращения СО с ростом температуры процесса. Стоит отметить, что наличие этого ограничения обуславливает наличие максимума на зависимости конверсии СО от температуры.

В ходе работы было исследовано влияние состава платиновых катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония, на их свойства в ПК СО при атмосферном давлении в смеси, имитирующей по составу продукт паровой конверсии метана (об.%: СО – 10, СО₂ – 15, Н₂ – 45, Н₂ – 30). В частности, для серии 5 масс.% Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0; 0.1; 0.25; 0.5) было обнаружено, что содержание циркония в диоксиде церия не оказывает значительного влияния на активность катализатора: при скорости потока реакционной смеси 30000 мл·г_{кат}⁻¹ч⁻¹ максимальная степень превращения СО наблюдалась при T ≈ 290 °С для всех четырех образцов. При этом

скорость реакции, приведенная на площадь поверхности платины, также была практически одинаковой. Кроме того, присутствие в составе дополнительных допирующих металлов также не привело к заметному улучшению каталитических характеристик, что было изучено на примере Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂ [2]. Полученные результаты позволили заключить, что состав смешанного оксида в большей степени влияет на его текстурные характеристики и, как следствие, дисперсность нанесенной платины.

С другой стороны, показан положительный эффект введения Re и Fe в качестве второго нанесенного металла в случае платиновых катализаторов, нанесенных на Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. В частности, нанесение Re на 1.9 масс.% Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ в эквимольном платине количестве позволило снизить температуру максимальной конверсии CO с 330 до 270 °C [3]. Однако при этом увеличивалось количество метана, образующегося в ходе побочных процессов метанирования оксидов углерода. В случае железа, также нанесенного в мольном соотношении Pt:Fe = 1:1, напротив, происходило полное подавление образования метана до T = 330 °C, при этом значительного сдвига максимума степени превращения CO в область низких температур не наблюдалось.

Таким образом, были рассмотрены различные подходы к модификации платиновых катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония, и их влияние на активность и селективность этих систем в реакции ПК CO. Можно заключить, что переход к биметаллическим Pt-Re и Pt-Fe системам приводит к более заметным положительным изменениям по сравнению с варьированием количества и природы допантов в оксидном носителе.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-73-20075.

Литература:

- [1] Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 93. P. 549-565.
- [2] Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Рогожников В.Н., Гладкий А.Ю., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 4. С. 447-456.
- [3] Gorlova A.M., Rogozhnikov V.N., Pechenkin A.A., Nikulina I.E., Potemkin D.I. // Nanobiotechnology Reports. 2023. V.18. № S2. P. S279-S285.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СД-1 ÷ СД-13

Получение биотоплив гидрокрекингом растительного и композиционного сырья

Григораш М.С.¹, Ваганов Р.А.², Ивашкина Е.Н.¹, Смирнова Н.А.¹, Чекменева Д.В.¹
 1 – Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
 Томск, Россия
 2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
 msg11@tpu.ru

Получение биотоплива является одним из путей решения проблемы истощения традиционных ископаемых источников и экологического загрязнения. Одним из эффективных способов получения компонентов биотоплив является гидрокрекинг растительного и композиционного сырья. Этот процесс позволяет получать широкий спектр продуктов путем каталитической переработки масел и их смесей с сырьем нефтяного происхождения в среде водорода. Использование такого подхода в промышленности должно базироваться на возможностях существующего оборудования. Кроме того, важно оценить влияние добавки масел на свойства применяемых промышленных катализаторов.

Целью работы является проведение экспериментальных исследований процесса гидрокрекинга растительного и композиционного сырья на лабораторной каталитической установке для получения компонентов биотоплив.

Экспериментальные исследования осуществлены с помощью универсальной каталитической установки фирмы Vinci Technologies модели Micro Catalyst Bed (рис. 1).

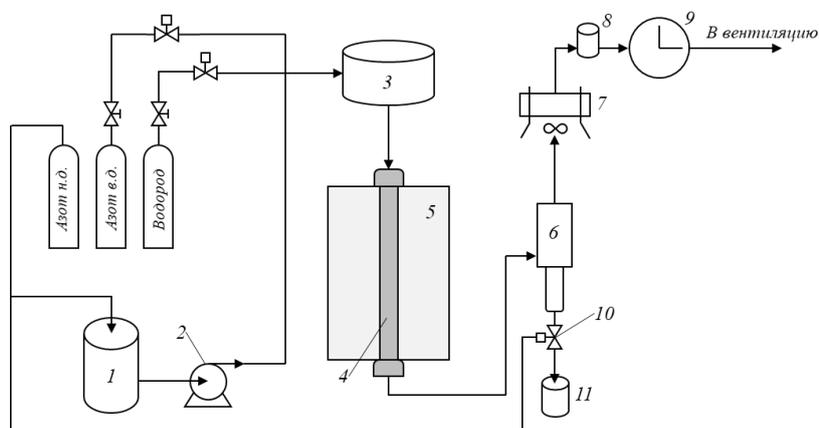


Рис. 1. Принципиальная схема установки Micro Catalyst Bed:

1 – сырьевая емкость, 2 – сырьевой насос, 3 – преднагреватель, 4 – реактор, 5 – нагревательная печь, 6 – сепаратор, 7 – аппарат воздушного охлаждения, 8 – регулятор давления, 9 – газовые часы, 10 – пневматический клапан, 11 – продуктовая емкость

Установка представляет собой настольный автоматизированный прибор на основе мини-реактора объемом до 10 мл и совмещенной с ним нагревательной печью, обеспечивающих работу при температурах до 550°С и давлении до 20 МПа [1].

Для проведения гидрокрекинга были подобраны следующие технологические параметры процесса: давление – 13 МПа; объем катализатора – 5 мл; объемная скорость

СД-01

подачи сырья – 1,2 ч-1; кратность циркуляции водорода – 1000 м³/м³. Расход сырья составил 5,3 см³/ч, расход водорода – 5300 см³/ч.

Сырьем являлись: смесь вакуумного газойля (ВГО) и таллового масла (ТМ) (в соотношении 70:30 и 50:50 соответственно) и чистое талловое масло.

Талловое масло содержит в своем составе следующие жирные кислоты: пальмитиновую (15 % масс.), линолевую (26 % масс.), олеиновую (58 % масс.) и стеариновую (1 % масс.) [2].

Для экспериментов был использован промышленный катализатор на основе оксидов никеля и вольфрама, носитель на основе оксида алюминия, силиката алюминия, и цеолитов. Были проведены эксперименты при различном соотношении ВГО:ТМ и температуре процесса. Анализ жидких продуктов осуществлен с помощью двумерной газовой хроматографии. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты анализа продуктов гидрокрекинга растительного и композиционного сырья

Класс УВ	Сырье ВГО	ВГО:ТМ 70:30 400 °С	ВГО:ТМ 70:30 420 °С	ВГО:ТМ 50:50 400 °С	ВГО:ТМ 50:50 420 °С	ТМ 420 °С
н-алканы	23,58	11,53	12,55	12,06	9,85	24,99
изоалканы	27,09	29,73	25,68	32,02	38,82	47,52
нафтенy и олефины	15,17	26,27	35,92	35,30	29,59	15,85
би-нафтенy и три-нафтенy		4,16	9,20	9,04	8,37	5,20
моно-ароматика	20,78	24,13	14,89	9,11	11,40	3,84
моно-арома-нафтенy		4,00	1,75	1,94	1,81	1,64
би-ароматика	10,10	0,14	0,02	0,04	0,06	0,05
поли-ароматика	3,28	0,05	0,00	0,48	0,10	0,04

Эксперименты показали, что при увеличении температуры наблюдается увеличение интенсивности гидрирования ароматических углеводородов с образованием изоалканов. Переработка чистого таллового масла показала, что в ходе процесса линейные жирные кислоты превращаются в нафтенy и арены, при этом основным продуктом процесса являются н-алканы и изоалканы.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы», соглашение Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 (ПИШ-НИР-2024-009, Номер Госрегистрации (ЕГИСУ НИОКТР ЦИТиС): 123071800022-2).

Литература:

- [1]. Vaganov R. A., Kuzmicheva M. V., Shmargunova M. S. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. Т. 96. №. 3. С. 372-376.
- [2] Mkhize N. M., Sithole B. B., Ntunka M. G. Heterogeneous acid-catalyzed biodiesel production from crude tall oil: a low-grade and less expensive feedstock //Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2015. – Т. 35. – №. 5. – С. 374-385.

Кинетическая модель окислительной регенерации отработанных катализаторов гидроочистки на основе нескольких форм кокса и серы

Абдулла О.Б.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Зажигалов С.В.^{1,2}, Елышев А.В.¹

1 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

osabdulla@mail.ru

На сегодняшний день, моделирование остается основным инструментом разработки каталитических процессов, однако, вместо полного замещения традиционных инструментов (пилотных испытаний) в современной инженерной науке ему отводится роль средства, во-первых, для анализа, осмысления и адекватного переноса получаемой исследовательской информации между масштабными уровнями разрабатываемых систем, и, во-вторых, метода быстрого и малозатратного накопления технологического опыта [1].

Работа посвящена построению кинетической модели процесса окислительной регенерации катализаторов нефтепереработки на примере катализаторов гидроочистки дизельных фракций, которые состоят из активного центра – сульфидов кобальта и молибдена, и носителя – оксида алюминия. Сорбированный кокс на поверхности катализатора блокирует активные центры, тем самым снижая выход целевого продукта – обессеренного топлива [2]. Разработка отечественной технологии окислительной регенерации является важной практической задачей.

Кинетика процесса окисления кокса была изучена термогравиметрическими методами анализа. Газообразные продукты окисления были определены методами газовой хроматографии в комбинации с масс-спектроскопией.

Анализируя скорости горения кокса, а также выход продуктов горения мы пришли к решению описать скорость окисления кокса двумя уравнениями – горение легкого, насыщенного водородом кокса и горение тяжелого, плотного кокса.

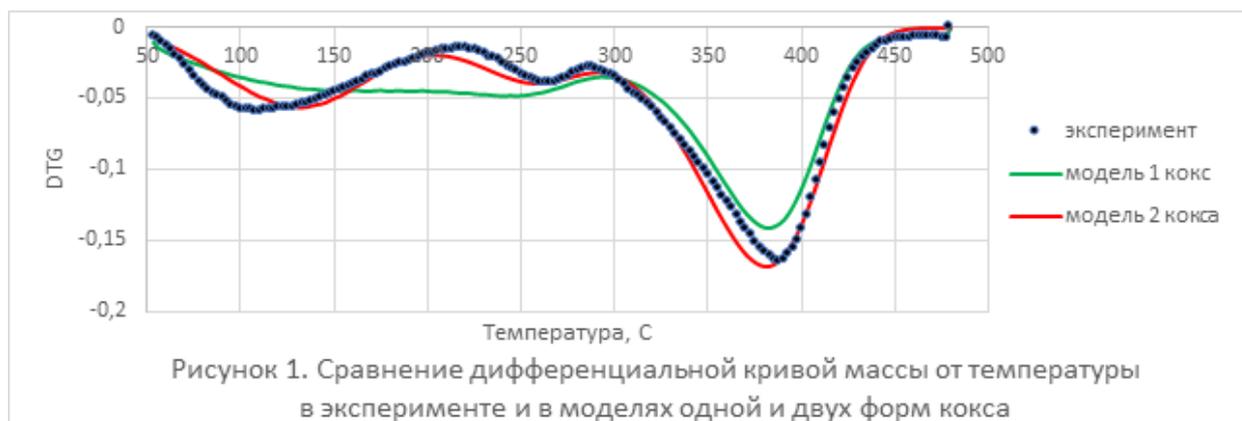
Кинетика процесса окисления кокса – это реакция неизвестного порядка, которая описывается уравнением типа [3]:

$$\frac{\partial \theta_C}{\partial t} = -k_0^C \cdot \exp\left(\frac{-E_C}{RT_p}\right) \cdot \theta_C^{n_C} \cdot (C_{O_2})^{m_C} \quad (1)$$

Где k_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, n – порядок реакции по поверхностному компоненту, m – порядок реакции по кислороду, θ_C – содержание кокса на поверхности катализатора, C_{O_2} – концентрация кислорода, t – время, T_p – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Для определения кинетических параметров уравнения было написано авторское программное обеспечение.

Сравнение результатов моделирования процесса окисления и эксперимента представлены на рисунке 1.



Результаты моделирования показывают, что модель двух форм кокса более точно описывает экспериментальные данные, по сравнению с одной формой кокса.

Таким образом построение математической модели на основе двух форм кокса позволяет точнее описать кинетику горения кокса. Расчётные данные повторяют «медленное» горение кокса, основанное на разной стойкости к окислению разных форм кокса.

Литература:

- [1] Загоруйко А. Н., / Основы математического моделирования каталитических реакторов. Учебное пособие // Новосибирск: издательство Новосибирского государственного университета, 2015. – 64 с.
- [2] Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. / Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Российский химический журнал. - 2008. – Т. 52. - № 4. С. 41 – 52.
- [3] Г. М. Панченков, В. П. Лебедев / Химическая кинетика и катализ // М.: Химия, 1985. – 592 с.

Моделирование процесса риформинга бензиновых фракций: термодинамически содержательные кинетические модели vs машинное обучение

Загоруйко А.Н.¹, Молокеев М.С.², Мотаев К.А.², Елышев А.В.²

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

zagor@catalysis.ru

Каталитические процессы переработки нефтяных фракций являются основой современных технологий переработки нефти, обеспечивающих производство современных топлив и ценных углеводородных полупродуктов для нужд нефтехимии. Такие технологии в своем большинстве объективно весьма сложны, поскольку включают в себя большое количество различных реакций с участием большого числа реакционных компонентов, так что успешное решение этих задач на сегодня возможно только на основе активного применения современных средств и методов математического моделирования. Ключевым элементом применяемых моделей являются кинетические модели, описывающие скорости протекающих реакций.

Ранее был предложен метод, в основу которого положен термодинамически содержательный подход к построению детальных кинетических моделей [1]. Предложенная модель существенно превосходит по уровню детализации ранее описанные кинетические модели процесса риформинга, но при этом по количеству используемых кинетических параметров она является одной из самых компактных и простых, по соотношению детальность/число параметров оказываясь эффективнее, чем модели, построенные на основе подхода single events [2].

В настоящее время активно развивается применение методов машинного обучения для решения научных и технических задач. В данной работе была сделана попытка применить такие подходы для описания экспериментальных результатов кинетических экспериментов для процесса риформинга.

Для построения модели взаимосвязи между входными параметрами X (исходный состав и условия) и выходными параметрами Y (конечный состав) был применен метод Случайного Леса. Этот метод является непараметрическим и используется в Машинном Обучении с Учителем. Для построения модели данные были случайным образом разделены на обучающий и тестовый наборы в соотношении 80:20. Затем из обучающего набора были исключены случайные эксперименты и случайные входные параметры X . На основе полученного нового и уменьшенного набора данных X^* и Y^* было построено Дерево Решений (ДР). Это дерево шаг за шагом разделяет данные на группы с похожими значениями Y^* в каждой группе путем применения уравнений к X^* . Обученное Дерево Решений сохраняется, после чего происходит новый цикл случайного удаления экспериментов и параметров из исходных данных X, Y , для построения второго

ДР. В данном случае этот цикл повторялся 10 раз, в результате чего был получен Случайный Лес из 10 ДР. Эта модель показала высокую точность прогнозирования не только на обучающей выборке, но и на тестовых данных.

В качестве обучающей выборки был использован экспериментальный массив, содержащий данные 51 эксперимента при различных условиях с отдельным описанием составов исходного жидкого сырья, жидкого и газообразного продуктов.

На рис.2 представлено сопоставление предсказаний по этому методу с экспериментальными данными. Видно, что достигается весьма хорошее совпадение, как в плане группового состава, так и в плане детального состава различных групп.

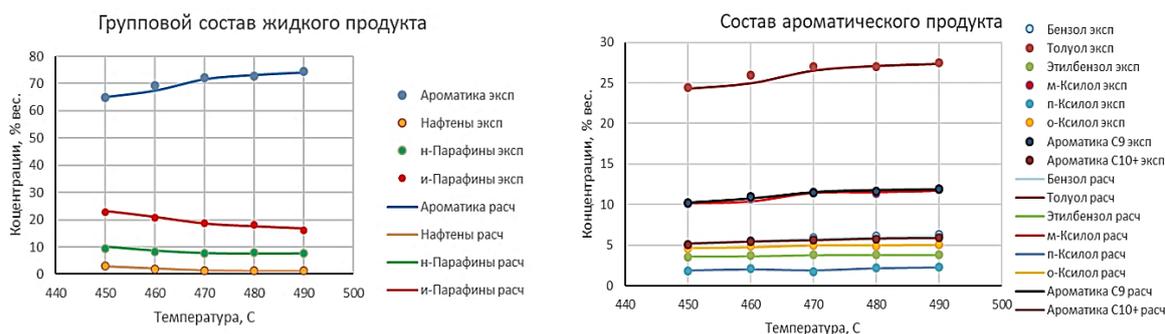


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных данных и предсказаний, полученных методом Случайного Леса

При этом, однако, очевидно, что в нынешнем виде такой метод способен предсказывать составы продуктов только в области, ограниченной существующим экспериментальным массивом, кроме того, этот метод не может обеспечить возможность межмасштабного переноса экспериментальной информации с лабораторного уровня на уровень промышленного реактора. По всей видимости, для решения этих задач требуется разработка комбинированных подходов, сочетающих принципы содержательного моделирования и машинного обучения.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037) и Тюменского государственного университета (проект Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3)).

Литература:

[1] A.Zagoruiko, A.Belyi, M.Smolikov, A.Noskov. Catalysis Today, 2014, 220–222, pp.168–177.
 [2] G.Froment, Current Opinion in Chemical Engineering, 5(2014), pp.1-6.

Применения метода случайного леса при разработке катализатора для процесса гидрогенолиза этана

Мотаев К.А., Мохамд С., Азарапин Н.О., Молокеев М.С., Елышев А.В.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
k.a.motaev@utmn.ru

Повышение эффективности глубокой переработки углеводородного сырья, уменьшение зависимости от импортной продукции, развитие импортозамещения и создание собственного оборудования и технологий - это важная задача для расширения использования сырьевых ресурсов России [1]. Одним из побочных продуктов при добыче углеводородов для компаний, занимающихся добычей газа и нефти, является газовый конденсат. Существующие сегодня технологии глубокой переработки газового конденсата имеют низкую или отрицательную прибыльность из-за больших капитальных вложений, что приводит к недостаточному уровню переработки, проблемам с окружающей средой (выбросы углеводородов, парниковые газы - CO₂, метан) и недостаточному получению ценных продуктов с высокой стоимостью.

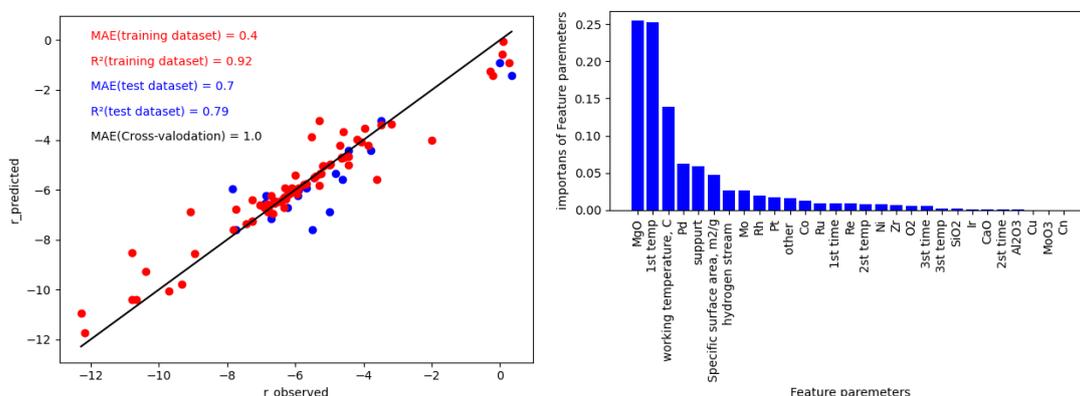
Одним из перспективных решений данной проблемы является переработка углеводородов (УВ), а частности газового конденсата (ГК) с применением процесса гидрогенолиза (ГЗ). Гидрогенолиз УВ представляет собой структурно-чувствительную реакцию, для которой скорости зависит от многих параметров, в том числе от природы активного компонента, размера кристаллов, дисперсности [2].

Однако на сегодняшний день не ясны основные параметры, влияющие на эффективность металлов металлов в процессе гидрогенолиза углеводородов в следствии этого для решения задач, было принято решения использовать метод случайного леса основанный на регрессионных деревьях с сочетанием с ансамблевым методом.

Набор данных содержал 96 экспериментов с 28 выходными параметрами Ru(%), Ni(%), Rh(%), Pt(%), Re(%), Pd(%), Ir(%), Mo(%), Zr(%), Cu(%), Co(%), Support (%), SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, MoO₃, other, Specific surface area, m²/g, 1st temp reduction, 1st time, 2st temp reduction, 2st time, 3st temp reduction, 3st time, O₂, hydrogen stream, working temperature. Выходным параметром является Log₁₀r (десятичный логарифм от скорости реакции). Данные делились 70 на 30. 70% использовались для обучения модели 30 для верификации. Так же была проведена Cross-validation, которая несколько раз в случайном порядке перемешивала данные для обучения и проверки модели. Средняя абсолютная ошибка (MAE) составила 1. Это говорит о том, что модели может предсказывать значения с точностью до одного порядка (рисунок 1а).

СД-04

Полученная модель позволяет оценить вклад каждого из входных параметров, оказалось MgO, 1st temp, T могут быть выбраны в качестве наиболее важных параметров для прогнозирования всех свойств (Рисунок 1б)



а)

б)

Рисунок 1. Модель машинного обучения методом случайного леса.

а) сопоставление литературных данных с предсказанными значениям. б) важность всех параметров

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>

Литература:

[1] Итоги работы Минэнерго России и основные результаты функционирования топливно-энергетического комплекса в 2020 году. Задачи на 2021 год и среднесрочную перспективу. Апрель 2021. 70 с.

[2] Flaherty D. W., Iglesia E. Transition-state enthalpy and entropy effects on reactivity and selectivity in hydrogenolysis of n-alkanes //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Т. 135. – №. 49. – С. 18586-18599.

Исследование микро-мезопористого силикоалюмофосфата типа SAPO-11 в качестве компонента катализатора гидроизомеризации н-гексадекана

Рубцова М.И.¹, Зацепина Л.Д.¹, Альжажан Я.^{1,2}, Глотов А.П.¹
1 – РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
2 – Университет Аль-Фурат, Дайр-эз-Заур, Сирия
rubtsova.m@gubkin.ru

Реакция гидроизомеризации длинноцепочечных н-алканов лежит в основе одного из важнейших процессов в нефтехимической промышленности – изодепарафинизации дизельных топлив. В качестве катализаторов данного процесса используются бифункциональные системы, состоящие из металлического компонента, нанесенного на кислотный носитель с развитой поверхностью. Металл выполняет гидрирующую/дегидрирующую функцию, в то время как носитель обеспечивает изомеризацию промежуточных олефиновых углеводородов. Наибольшую эффективность в реакциях гидроизомеризации высших н-алканов продемонстрировали бифункциональные катализаторы на основе цеолитных материалов типа SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, ZSM-22, ZSM-23 и ZSM-48 [1].

Известно, что гидроизомеризация сопровождается побочными реакциями гидрокрекинга, что приводит к значительному снижению селективности по целевым изомерам, особенно в случае длинноцепочечных молекул углеводородов. Одним из возможных способов предотвращения крекинга является использование в основе катализаторов микро-мезопористых цеолитов с умеренной кислотностью [2].

В данной работе разработан способ синтеза иерархического микро-мезопористого силикоалюмофосфата типа SAPO-11 для использования в качестве функционального компонента Pt-катализатора гидроизомеризации длинноцепочечных н-алканов. Образование мезопор в структуре материала достигалось за счет введения в реакцию смесь твердого со-темплата, в качестве которого использовались природные нанотрубки галлуазита (ГНТ) с формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \times 2H_2O$. Так как галлуазит является алюмосиликатным материалом, то он также выступал в качестве дополнительного источника оксидов кремния и алюминия для формирования каркаса цеолита.

Полученные материалы были охарактеризованы широким спектром физико-химических методов анализа: просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-NH₃), рентгенофлуоресцентный (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы. Было изучено влияние состава реакционного геля, соотношения Si/Al, природы темплата и прекурсоров оксидов кремния/алюминия, продолжительности и температуры гидротермальной обработки на структурные, текстурные и кислотные свойства полученных материалов.

На основе образца, характеризующегося наиболее оптимальным сочетанием кислотных и текстурных свойств (табл. 1), был приготовлен Pt-катализатор изомеризации н-алканов.

Pt-катализаторы на основе классического и микро-мезопористого SAPO-11 были исследованы в процессе гидроизомеризации модельного сырья (н-гексадекана) при следующих условиях: давление водорода 35 атм, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 2–6 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье 540 нл/л, диапазон температур 280–400 °С (рис. 1).

Таблица 1. Условия синтеза, текстурные и кислотные характеристики образцов цеолитов

Образец	Условия и реагенты				Физико-химические характеристики					
	Время синтеза, ч	Источник Si	Источник Al	Темплат	S _{бэт} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Доля мезопор, %	Кислотность, мкмоль NH ₃ /г	Слабые КЦ**	Средние и сильные КЦ**
SAPO-11	48	LUDOX HS-40	Бемит	ДПА	166	0,114	37	475	286	189
SAPO-11/ГНТ		ГНТ	ГНТ + Бемит		155	0,117	68	195	143	52

* ГНТ – галлуазитные нанотрубки, ДПА – ди-н-пропиламин;

** Слабые КЦ - десорбция NH₃ < 300 °С, ** средние и сильные КЦ – десорбция NH₃ > 300 °С

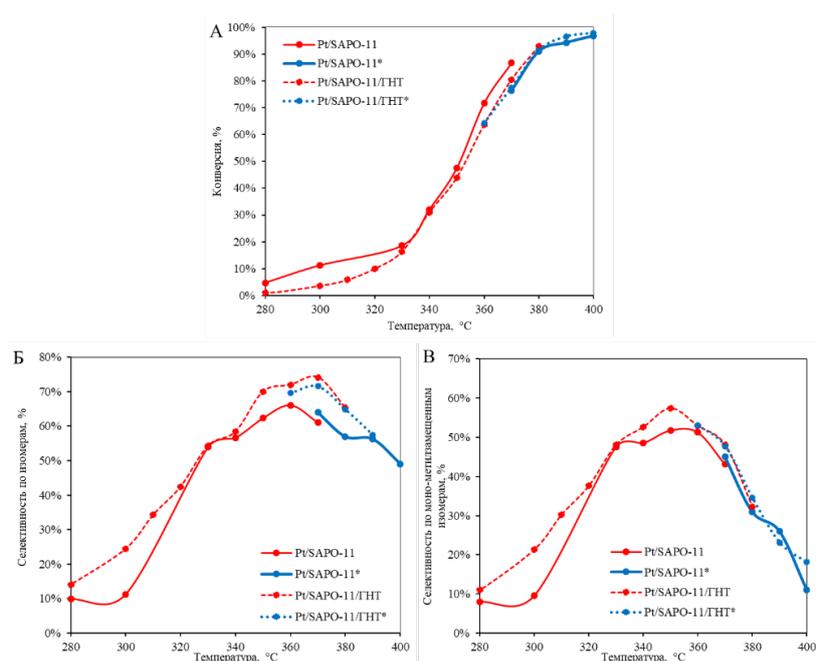


Рис. 1. Зависимость конверсии $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ (А), селективности по изомерам $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ (Б) и селективности по моно-метилзамещенным изомерам $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ от температуры при ОСПС 4 ч⁻¹ *после 300 ч непрерывной работы катализаторов

Было показано, что катализатор на основе иерархического микро-мезопористого силикоалюмофосфата обеспечивает более высокую селективность по изомерам гексадекана (в том числе монометилзамещенным) по сравнению с аналогом на основе традиционного SAPO-11. Кроме того, Pt/SAPO-11/ГНТ также продемонстрировал более высокую стабильность после 300 ч непрерывной работы. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны со снижением влияния диффузионных ограничений и более умеренной кислотностью носителя.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (шифр FSZE-2022-0002).

Литература:

[1] Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть I // Катализ в промышленности. – 2015. – №. 1. – С. 27-54.
 [2] Yang X., Zhao W., Liu L., Niu X., Wang Q. Tuning the structure and acidity of Pt/hierarchical SSZ-32 catalysts to boost the selective hydroisomerization of n-hexadecane // Catalysts. – 2023. – 13. – 702.

Влияние условий гидропереработки жирных кислот на компонентный и фракционный состав получаемых жидких органических продуктов

Ковалевская К.С., Заикина О.О., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
omironenko@catalysis.ru

В настоящее время выделяют несколько поколений биотоплив по типу используемого растительного сырья. Первое поколение биотоплив, которое представляет собой метиловые эфиры жирных кислот, характеризуется высоким соотношением О/С и, как следствие, обладает более низкой теплотворной способностью, низкой термоокислительной стабильностью, более высокой вязкостью и относительно низкими эксплуатационными характеристиками по сравнению с дизельным топливом, получаемым из нефтяного сырья [1]. Второе поколение биотоплив - линейные углеводороды, получаемые из пищевых и непищевых растительных масел, близко по своим характеристикам к дизельным и авиационным топливам, получаемым из ископаемого сырья [2-3]. Существующие требования к авиационному топливу подразумевают наличие в его составе разветвлённых алканов с длиной цепи 10-15 атомов углерода, а также циклоалканов и ароматических соединений (до 25 %). Поэтому образующиеся в результате деоксигенации (ДО) линейные алканы в последствии необходимо подвергать процессу гидроизомеризации (ГИ) и гидрокрекинга с целью получения более легких и разветвленных алканов [4]. Данная стадия позволяет улучшить эксплуатационные характеристики как авиационного топлива, так и дизельного, за счет снижения температуры застывания, а также повышения цетанового числа в случае дизельных топлив [5]. Исходя из принципов «зеленой химии» желательным является сокращение числа технологических стадий для повышения энергоэффективности технологии в целом. В связи с этим по направлению переработки жирных кислот целесообразно объединение двух стадий в одном каталитическом процессе ДО+ГИ. В настоящий момент для совместного ДО+ГИ процесса гидропереработки активно исследуются никель-молибденовые катализаторы [6]. Однако на сегодняшний день отсутствуют сведения о промышленной реализации одностадийной каталитической технологии ДО+ГИ переработки растительных масел и жиров в России. Таким образом, разработка активного катализатора гидропереработки растительных масел и жиров является актуальной задачей.

Целью данной работы является определение влияния условий (соотношение водорода к сырью, массовая скорость подачи сырья и температура) процесса гидропереработки смеси жирных кислот в присутствии NiMo/ZSM-23 катализатора на выход и свойства (компонентный и фракционный состав) продуктов. Установлено, что при высоких значениях WHSV ($8,4 \text{ ч}^{-1}$) при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 2,5 \text{ МПа}$ происходит

образование жирных спиртов и эфиров жирных кислот (C₂₀-C₄₅), а также лактонов (C₈-C₃₅). Показано, что увеличение соотношения H₂/сырье способствует более глубокому протеканию процесса и увеличению соотношения изо-алканов к н-алканам. Проведение процесса при H₂/сырье = 4400 м³/м³, T = 300°C, P = 2,5 МПа и WHSV = 8,4 ч⁻¹ приводит к образованию преимущественно дизельной фракции с соотношением изо-алканов к н-алканам, равным 3,6. Снижение массовой скорости подачи сырья также приводит к более глубокому протеканию процесса гидропереработки и увеличению соотношения изо-алканов к н-алканам. При массовой скорости подачи сырья, равной 2,1 ч⁻¹, при T = 300°C, P = 2,5 МПа и H₂/сырье = 2200 м³/м³ наблюдается образование в основном дизельной фракции с соотношением изо-алканов к нормальным алканам, равным 8.6. Повышение температуры процесса приводит к снижению выхода жидкой органической фазы, увеличению количества C₅-C₈ и C₉-C₁₄ углеводородов и росту соотношения изо-алканов к нормальным алканам. На основании полученных результатов предложена схема реализации процесса гидропереработки смеси жирных кислот в проточном реакторе и распределение продуктов в зависимости от параметров проведения процесса. При этом, оптимальными для получения дизельной фракции с высоким содержанием изо-алканов можно считать следующие условия проведения процесса гидропереработки смеси жирных кислот: T = 300°C, P = 25 МПа, H₂/сырье = 2200 м³/м³ и WHSV = 2,1 ч⁻¹.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWUR-2024-0043).

Литература:

- [1] X. Li, X. Luo, Y. Jin, J. Li, H. Zhang, A. Zhang, J. Xie, Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 3762–3797.
- [2] N. Hongloi, P. Prapainainar, C. Prapainainar, Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts, *Molecular Catalysis* (2021) 111696.
- [3] Y. Zhou, J. Remón, Z. Jiang, A.S. Matharu, C. Hu, Tuning the selectivity of natural oils and fatty acids/esters deoxygenation to biofuels and fatty alcohols: A review, *Green Energy and Environment* 8 (2023) 722–743.
- [4] M. Song, X. Zhang, Y. Chen, Q. Zhang, L. Chen, J. Liu, L. Ma, Hydroprocessing of lipids: An effective production process for sustainable aviation fuel, *Energy* 283 (2023) 129107.
- [5] P. Misra, A. Alvarez-Majmutov, J. Chen, Isomerization catalysts and technologies for biorefining: Opportunities for producing sustainable aviation fuels, *Fuel* 351 (2023) 128994.
- [6] K.S. Shinkevich, R.G. Kukushkin, O.A. Bulavchenko, O.O. Zaikina, M.V. Alekseeva, P.S. Ruvinskiy, V.A. Yakovlev, Influence of the support on activity and stability of Ni and Ni-Mo catalysts in the hydroprocessing of fatty acids into motor fuels components, *Appl Catal A Gen* 644 (2022) 118801.

Синтез и исследование катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон

Конькова Т.В., Солнцева Д.В., Либерман Е.Ю., Ванчурин В.И., Гайдукова А.М.
*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
kontat@list.ru*

В процессе производства капролактама, одной из ключевых стадий является дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, которую осуществляют в присутствии медьсодержащих катализаторов, где в качестве носителя используется пирогенный диоксид кремния. К недостаткам промышленного катализатора можно отнести низкую термостабильность, так после незначительного перегрева снижение активности может достигать 40 % от исходной. Недостаточная термостабильность обусловлена высокой мобильностью активного компонента, слабо связанного с поверхностью носителя. Альтернативой может служить медьсодержащий катализатор с закрепленным наноструктурированным активным компонентом.

В работе исследовано влияние условий синтеза и состава медьсодержащего наноструктурированного катализатора на его текстурные характеристики, активность и термостабильность. Катализатор получали осаждением гидрокарбоната меди из раствора медно-аммиачно-карбонатного комплекса на оксид кремния (белую сажу).

В результате проведенного исследования установлено решающее влияние температуры осаждения активного компонента катализатора на его состав и характеристики пористой структуры. Содержание меди в форме гидрокарбоната в составе полученного катализатора и, соответственно, величина удельной поверхности прямо пропорциональны температуре синтеза катализатора на стадии осаждения. Пористая структура катализатора сохраняет устойчивость к спеканию при термообработке до температуры 500 °С, выше которой происходит разложение гидрокарбоната до оксида меди, сопровождаемое увеличением размера пор и деградацией удельной поверхности катализатора. В присутствии бемита в системе термостабильность катализатора возрастает.

Катализатор с наноструктурированным активным компонентом не уступает по своей активности и селективности в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон промышленному катализатору, в то время как по термической устойчивости превосходит его, что свидетельствует о перспективности полученного материала для производства капролактама.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

Численное исследование влияния теплопроводности носителя катализатора на синтез Фишера-Тропша

Лесковский Р.В.¹, Кадыров Т.Р.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

¹ – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

² – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

r.v.leskovskij@utmn.ru

Смесь газообразных углеводородов фракции С1-10, которая является побочным продуктом в процессе извлечения углеводородов, представляет ценность для производства синтетических жидких углеводородов от С6 до С20 и олефинов, но создание условий для эффективной переработки и предотвращения сжигания побочных продуктов на объектах добычи жидких углеводородов, особенно на удаленных месторождениях с относительно небольшими объемами добычи, при существующих технологиях невыгодно из-за высоких капитальных затрат на создание инфраструктуры.

Перспективным решением этой проблемы является разработка новых технологий конверсии смеси газообразных углеводородов фракции С1-10 на объектах добычи жидких углеводородов. Подход, основанный на процессе Фишера-Тропша, известен давно, однако используемые до сих пор технологии характеризуются высокими эксплуатационными затратами, а также недостаточно высокой технологической эффективностью и недостаточным уровнем безопасности [1]. Синтез Фишера-Тропша - это сложная реакция, которая включает в себя множество стадий и различные параметры, влияющие на выход и качество продукта. На данный момент недостаточно исследований влияния тепловых свойств носителя катализатора на процесс Фишера-Тропша.

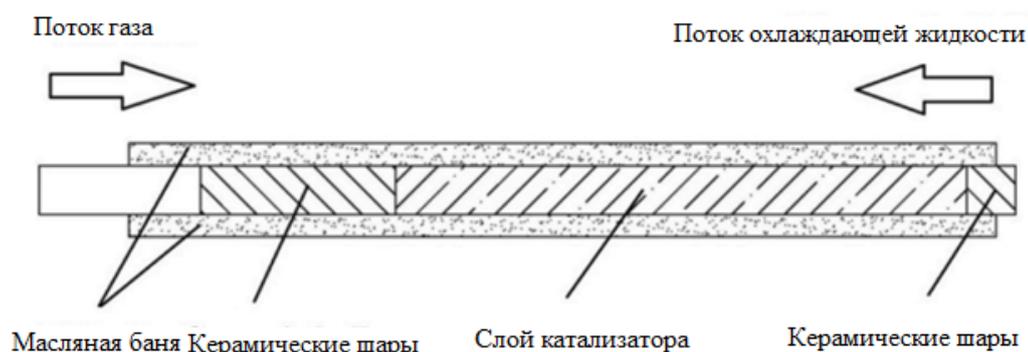


Рис. 2. Схематичное изображение реактора

В связи с этим в данной работе было изучено влияние теплопроводности носителя катализатора на конверсию и селективность продуктов реакции. Двумерная осесимметричная модель реактора с неподвижным слоем (Рисунок 1) была использована для оценки влияния свойств носителя катализатора на конверсию, селективность и температурный режим работы.

СД-08

В соответствии с результатами было установлено, что с увеличением теплопроводности слоя катализатора наблюдалось снижение конверсии СО, температурный градиент сглаживался и температура горячей точки приближалась к рабочей температуре. Эти явления наблюдаются в области относительно низких значений теплопроводности слоя ниже ~ 10 Вт/м/К, характерных для уплотненных гранулированных слоев; при более высоких значениях (~ 20 Вт/м/К), достижимых в случае структурированных слоев, дальнейшее увеличение теплопроводности практически не влияет на параметры процесса.

Необходимость увеличения эффективной теплопроводности слоя для повышения эффективности процесса Фишера-Тропша интуитивно очевидна и неоднократно упоминалась в литературе, однако наш результат дает количественную оценку величины теплопроводности, которая может быть использована в качестве минимальной при выборе и оптимизации структуры каталитического слоя. Полученное значение (~ 10 Вт/м/К) едва ли достижимо для слоев гранулированного катализатора; однако его можно получить в катализаторах на основе металлических пен или слоев, структурированных металлическими сетками. Теоретически такой подход позволяет добиться более высоких значений теплопроводности (до ~ 60 - 80 Вт/м/К и выше), но, как выяснилось из нашей работы, это приводит к незначительному улучшению параметров процесса.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

Литература:

[1] Dry M. E. Fischer–Tropsch reactions and the environment //Applied Catalysis A: General. – 1999. – Т. 189. – №. 2. – С. 185-190.

Кислородная конверсия метана на церийсодержащих твердых растворах

Косарева Е.О.¹, Либерман Е.Ю.¹, Клеусов Б.С., Конькова Т.В.

1 – РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

2 – АО «НИИГрафит», Москва, Россия

liberman.e.i@muctr.ru

Кислородная конверсия метана является одним из методов получения синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). Процесс протекает в присутствии никелевых катализаторов, существенным недостатком которых является сажеобразование, приводящее к потере каталитической активности. Для решения этой проблемы рекомендуется в состав катализатора вводить диоксид церия или церийсодержащие твердые растворы, благодаря этому процесс сажеобразования на поверхности катализатора значительно снижается.

Флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ синтезированы методом соосаждения. В качестве осадителей использовали гидроксид аммония (pH=9-10) и карбонат аммония (pH=6-7). Осадки подвергали «старению» в течение 60 минут, сушили, прокаливали при 550°C в течение 2 часов. Импрегнирование никеля проводили из раствора нитрата никеля (II) с последующим прокаливанием при температуре 550 °C и восстановлением в потоке аргон-водородной смеси, содержание H_2 в которой составляло 10 об.%. В качестве сравнения использовали образцы сравнения Ni/CeO₂, носители в которых были синтезированы различными методами.

Синтезированные катализаторы охарактеризованы методами энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность в реакции кислородной конверсии метана определяли на проточной установке с применением газового хроматографа Chrom-5. Модельная смесь имела следующий состав: CH₄ (3 %), O₂ (1 %), N₂ – баланс.

Исследована зависимость каталитической активности от количества нанесенного никеля в интервале от 3 до 20 мас.%. Наиболее высокая каталитическая активность в реакции кислородной конверсии метана характерна для образца 8%Ni/Ce_{0,9}Zr_{0,05}Sn_{0,05}O₂. В данном случае полное превращение метана наблюдается при 660 °C. Наименее активным является катализатор Ni/CeO₂. Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность введения в состав катализатора конверсии метана в качестве носителя церийсодержащего твердого раствора Ce_{0,9}Zr_{0,05}Sn_{0,05}O₂.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

Никелевые катализаторы на носителе азотсодержащего углеродного материала для получения водорода из газообразной муравьиной кислоты

Нищаклова А.Д.¹, Федоренко А.Д.¹, Стонкус О.А.², Окотруб А.В.¹, Булушева Л.Г.¹

1 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

nishchakova@niic.nsc.ru

Катализаторы на основе никеля широко применяются в реакциях гидрирования и дегидрирования как в лабораторных, так и в промышленных масштабах. Высокое диспергирование металла на поверхности носителя способствует повышению эффективности протекания данных каталитических реакций [1]. В качестве носителей могут служить азотсодержащие углеродные материалы (N-УМ). В настоящий момент, наибольшие концентрации пиридиновой функциональной группы азота, способной стабилизировать высокодисперсный металл [2], удалось достичь при постобработке графена путем его фторирования с последующим дефторированием [3].

В данной работе внедрение азота в структуру углеродного материала происходило путем его фторирования с последующим дефторированием. УМ был синтезирован методом химического осаждения из газовой фазы паров этанола на темплатные частицы CaO при 800 °С. Фторирование полученного материала производилось в парах смеси BrF₃/Br₂ с концентрацией фторирующего агента 10 масс.%. Последующее дефторирование происходило в токе газообразного аммиака в течение 30 мин при температуре 400 °С.

Никелевые катализаторы были получены методом пропитки полученного N-УМ раствором ацетата никеля в тетрагидрофуране с последующим отжигом при 350 °С в токе Ar. Теоретическая концентрация Ni в образцах составила 6, 8 и 10 масс.%.

Полученные материалы и катализаторы были охарактеризованы набором физико-химических методов (РФЭС, РЭМ, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота и т.д.). Площадь поверхности N-УМ составила 1030 м²/г. С помощью дефторирования удалось достичь концентрации азота 4,8 ат.%, из которых 2,4 ат% составляет пиридиновая функциональная группа азота. Высокая дисперсность никеля на поверхности носителя сохранилась при нанесении до 8 масс% металла. Все катализаторы показали близкую активность и селективность ~99% в получении водорода из газообразной муравьиной кислоты в интервале температур 160–280 °С. С увеличением содержания никеля был заметен рост кажущейся энергии активации процесса с 95 до 105 кДж/моль.

СД-10

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проекты № 121031700314-5 Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и FWUR-2024-0036 Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

Литература:

- [1] Nishchakova, A. D., Bulusheva, L. G., Bulushev, D. A. // *Catalysts*. 2023. V. 13. N. 5. P. 845.
- [2] Bulushev, D. A., Bulusheva, L. G. // *Catalysis Reviews*. 2021. P. 1–40.
- [3] Liu, Y., Shen, Y., Sun, L., Li, J., Liu, C., Ren, W., Li, F., Gao, L., Chen, J., Liu, F., Sun, Y., Tang, N., Cheng, H.-M., Du, Y. // *Nat Commun*. 2016. V. 7. N. 1. P. 10921.

Полупроводниковые фотокатализаторы на основе оксисульфида висмута для фототермокаталитического гидрирования CO₂

Селищев Д.С.¹, Шешковас А.Ж.¹, Соловьева М.И.¹, Селищева С.А.¹, Бухтияров А.В.¹,
Люлюкин М.Н.¹, Чжан Г.²

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Уханьский технологический университет, Ухань, Китай
selishev@catalysis.ru

Разработка технологий контроля выбросов CO₂, его улавливания и эффективного преобразования в ценные продукты является одной из приоритетных задач в настоящее время. Традиционная технология термокаталитического гидрирования CO₂ с использованием катализаторов на основе оксидов металлов и молекулярного водорода в качестве источника атомов водорода характеризуется более высокими значениями скорости образования целевых продуктов по сравнению с фотокаталитическим превращением CO₂ под действием излучения, в котором в качестве источника атомов водорода обычно используется вода. Тем не менее, высокие значения температуры и давления, необходимые для термокаталитического превращения CO₂, требуют более высоких энергозатрат для реализации данного процесса. Поэтому с точки зрения энергетического баланса количество CO₂, преобразуемого с использованием термического катализа, оказывается намного меньше по сравнению с количеством CO₂, выделяющемся при производстве необходимого количества энергии, что будет приводить к обратному увеличению выбросов CO₂.

Ранее, в ходе исследования процесса фотокаталитического восстановления CO₂ было обнаружено, что некоторые полупроводниковые материалы обладают отличным фототермическим эффектом под действием излучения высокой мощности. Температура их поверхности может заметно повышаться благодаря эффективному поглощению ИК-составляющей в спектре излучения [1]. Это привнесло новые идеи в технологию фотокаталитического преобразования CO₂ в том аспекте, что фотокаталитическая реакция может быть реализована одновременно с термокаталитическим превращением [2]. Учитывая преимущества фотокаталитического процесса и термического катализа, можно ожидать достижение высоких показателей эффективности, селективности и стабильности комбинированного фототермокаталитического гидрирования CO₂ за счет рационального дизайна катализаторов и реализации синергетического эффекта.

Для достижения комбинированного фототермокаталитического действия предложены новые фотокатализаторы на основе оксисульфида висмута (Bi₂O₂S) и других полупроводников (Bi₂WO₆, BiVO₄, TiO₂-N). Синтез катализаторов осуществлен методом осаждения из неорганических предшественников с последующей гидротермальной обработкой в автоклаве. Для дополнительного формирования дефектов на поверхности

СД-11

фотокатализаторов, выступающих в роли центров адсорбции и активации молекул реагентов, использован метод высокотемпературной обработки в инертной или восстановительной атмосфере. Тонкая структура новых фотокатализаторов и их оптические свойства исследованы с помощью оптических, электрохимических и рентгеновских методов, в том числе в режиме *in situ* под действием излучения. Показано, что за счет малой ширины запрещенной зоны и дефектной структуры катализаторы на основе оксисульфида висмута могут поглощать не только видимый свет, но и ИК-излучение, что позволяет восстанавливать CO_2 не только за счет фотокаталитического действия, но и за счет термического катализа в результате сильного разогрева.

В работе рассмотрены данные о влиянии состава ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$, Bi_2WO_6 , BiVO_4 , $\text{TiO}_2\text{-N}$) и структуры катализатора на его поглощение излучения, энергетическую структуру и маршруты межфазного переноса фотогенерированных носителей зарядов. Показано влияние данных характеристик на селективность образования продуктов восстановления CO_2 (CO , CH_4 , $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) в разных условиях и представлены рассуждения о механизме фототермокаталитического действия синтезированных фотокатализаторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-43-00182.

Литература:

- [1] Xu M., Hu X., Wang S., Yu J., Zhu D., Wang J. // *Journal of Catalysis*. 2019. Т. 377. С. 652–661
- [2] Источник 2 (pt 11) Zhang F., Li Y.-H., Qi M.-Y., Yamada Y.M.A., Anpo M., Tang, Z.-R., Xu, Y.-J. // *Chem Catalysis* 2021. Т. 1. С. 272–297.

Селективное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта в паро- и жидкофазном режимах

Селищева С.А., Сумина А.А., Булавченко О.А., Яковлев В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
svetlana@catalysis.ru

Использование веществ, получаемых из биомассы, в качестве источника возобновляемого органического углерода играет решающую роль в селективном превращении в химические соединения с добавленной стоимостью. Одним из таких веществ является фурфурол, который входит в список наиболее важных молекул-платформ [1], получаемых из лигноцеллюлозы, при этом он может быть преобразован в широкий спектр ценных химических соединений таких, как фурфуриловый спирт (ФС), 2-метилфуран, тетрагидрофуран и т.д. Большая часть получаемого фурфурола (около 65 %) используется для получения ФС [2,3], который востребован в различных областях промышленности (полимерная, лакокрасочная). В России в связи с нарастающим спросом как на сам фурфурол, так и на продукты его переработки возникает потребность в развитии производства в данной области. Процесс гидрирования фурфурола до ФС обычно проводят в жидкофазных условиях при повышенном давлении водорода, что обеспечивает высокую продолжительность работы катализатора [4]. Тем не менее, парофазный процесс получения ФС вызывает повышенный интерес с точки зрения упрощения конструкции реакторов [5].

Традиционными катализаторами для гидрирования фурфурола до ФС являются высокопроцентные меднохромовые системы, позволяющие с высокой селективностью получать целевой продукт, обеспечивая необходимую активность в течение длительного времени. В настоящей работе промышленный меднохромовый катализатор исследовался в процессе жидко- и парофазного гидрирования фурфурола до ФС в реакторе проточного типа. В результате исследования подобраны оптимальные условия ведения процесса для разных режимов, обеспечивающие высокую конверсию фурфурола (до 100 %) и селективность по ФС (более 95 %); проведены ресурсные испытания в течение длительного времени. Комплексом современных физико-химических методов (РФА, РФЭС, H_2 -ТПВ, хемосорбция СО и др.) определены фазовый состав и текстурные характеристики меднохромового катализатора, исследован его приповерхностный состав в различном состоянии (исходном оксидном и восстановленном, после процесса), а также установлены причины дезактивации.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FWUR-2024-0043.

Литература:

[1] Lange J.-P., Heide E., Buijtenen J., Price R. // ChemSusChem. 2012. Vol. 5. P. 150–166.

CD-12

- [2] Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sadaba I., Lopez Granados M. // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9, № 4. P. 1144–1189.
- [3] Furfural market by raw material (sugarcane bagasse, corncob, rice husk), application (derivatives, solvents), end-use industry (agriculture, paint&coating, pharmaceuticals, food&beverages, refineries), and region-global forecast to 2028 [Electronic resource]. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/furfural-market-101056456.html>.
- [4] Zheng H.-Y., Zhu Y.-L., Teng B.-T., Bai Z.-Q., Zhang C.-H., Xiang H.-W., Li Y.-W. // Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical. 2006. Vol. 246, № 1–2. P. 18–23.
- [5] An Z., Li J. // Green Chemistry. 2022. Vol. 24, № 5. P. 1780–1808.

СД-13

Определение начальных условий образования жидкофазных продуктов в процессе Фишера-Тропша с использованием стекловолнистого кобальтового катализатора

Султанов Б.Ф.¹, Харитонцев В.Б.¹, Матигоров А.В.¹, Андреев О.В.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2},
Елышев А.В.¹

1 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

b.f.sultanov@utmn.ru

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) является одним из перспективных способов конверсии углеродсодержащих ресурсов, таких как уголь, природный газ и биомасса в различные топлива, такие как бензин, дизельное и реактивное топливо. Также процесс ФТ применяется для получения олефинов и ароматических соединений для нужд химической промышленности [1].

В данной работе определялись начальные условия образования жидкофазных продуктов синтеза ФТ с применением катализатора на основе стекловолнистого волокна с содержанием кобальта 15 масс. % (Co15%/КТ-11-ТО). Каталитические свойства оценивались на проточно-циркуляционная установке, которая предназначена для определения качественного и количественного состава продуктов каталитической реакции. Образец катализатора помещается в реактор, который представляет из себя стальную трубу длиной 500 мм с внутренним диаметром 16 мм. Реактор нагревается с помощью трубчатой печи и подключен к газовому хроматографу Кристалл 5000.2 для определения состава исходной газовой смеси и продуктов, образующихся в результате каталитической реакции. Жидкие продукты, собранные из ловушки, охлаждаемой водой, анализировались на газовом хроматографе Кристалл 5000.2, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с использованием капиллярной колонки ВРХ5. Для проведения эксперимента выбраны следующие изотермические режимы: 150, 175, 200, 225 и 250°C. В каждой температурной точке образец выдерживался в течении 4 ч. Влияние давления на состав продуктов оценивалось при двух значениях: 10 и 13 бар. В реактор поступала газовая смесь $H_2/CO=2$; со скоростью подачи 6,6 нл/ч.

Таблица 1

Т, °С	10 бар			13 бар		
	CH ₄	C ₂₋₆	CO ₂	CH ₄	C ₂₋₆	CO ₂
150	0,001	0,004	0,005	0	0,015	0,013
175	0,020	0,010	0,006	0,332	0,062	0,022
200	0,654	0,221	0,053	0,687	0,184	0,041
225	2,411	0,636	0,223	4,907	0,830	2,834
250	2,244	0,711	0,155	12,973	1,530	7,921

СД-13

Объемные доли газообразных продуктов, полученных при различных давлениях представлен в таблице 1.

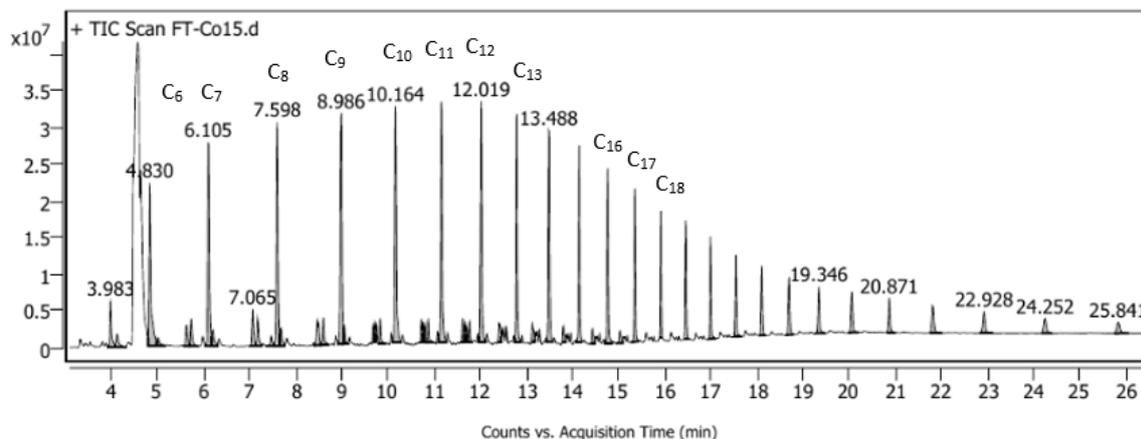


Рисунок 1. Хромато-масс-спектр продуктов синтеза Ф-Т ($t = 250^{\circ}\text{C}$; $P=13$ бар)

Жидкофазные продукты образовались при достижении давления в реакторе 13 бар и температуры 250°C . В продуктах процесса ФТ с применением образца катализатора Co15%/КТ-11-ТО преимущественно образуются парафины состава $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ (Рис. 1).

В результате проведения эксперимента были установлены следующие значения: конверсия CO составила 28%; приведенные значения селективности образования продуктов реакции: CO_2 – 8%, CH_4 - 13%, $\text{C}_2\text{-C}_4$ - 2.1%, C_5 – C_{15} – 54,9%, C_{16} – C_{20} – 12,8%, C_{20+} – 9,2%

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

Литература:

[1] Valero-Romero M. J. et al. Fischer-Tropsch synthesis over lignin-derived cobalt-containing porous carbon fiber catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2023. – Т. 321. – С.65-78.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1 ÷ УД-25

Совмещённая каталитическая гидропереработка газообразных алканов в ароматические и нафтеновые углеводороды

Абасов С.И., Агаева С.Б., Искендерова А.А., Исаева Е.С., Иманова А.А.
Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан
a.s1951@mail.ru

Вовлечение газообразных алканов в нефтехимические процессы является актуальной промышленной проблемой, связанной с их переработкой в ценные продукты широкого потребления. К числу таких продуктов относятся ароматические углеводороды, получаемые каталитической дегидроциклоолигомеризацией (ДГЦО) газообразных алканов [1]. Принимая во внимание возможность гидрирования ароматических углеводородов в нафтеновые, потребность в которых высока, ДГЦО газообразных алканов может рассматриваться в качестве дополнительного источника этих соединений. Однако необходимость применения избытка и высоких давлений водорода [2], требует дополнительного источника водорода, что препятствует решению отмеченной проблемы. Вместе с тем количество водорода, выделяемого при ДГЦО газообразных углеводородов, превышает количество водорода необходимого для гидрирования продуктов ДГЦО в соответствующие нафтены. Поэтому необходимо установить возможность совмещения реакций ДГЦО с гидрированием в нафтены, протекающих в различных термодинамических условиях и подобрать, соответствующие гидрирующие катализаторы, способные функционировать при давлениях ДГЦО газообразных алканов.

Цель настоящей работы – подбор катализаторов для двухстадийного превращения газообразных алканов (сопутствующие газы, газы каталитического крекинга) в ароматические углеводороды с последующим их гидрированием в нафтеновые углеводороды, водородом, выделяемым при ароматизации.

Ароматизацию газообразного сырья на синтезированном катализаторе проводили на лабораторной проточной установке со стационарным слоем катализатора при $P = \text{атм}$, $T = 450\text{--}550^\circ\text{C}$, $V = 125\text{--}500\text{ч}^{-1}$, $\tau = 1\text{--}5\text{ч}$. Дальнейшее превращение полученных ароматических углеводородов в нафтеновые исследовали при атмосферном давлении в каталитической установке проточного типа, снабжённой кварцевым реактором, при 180°C со стационарным слоем катализатора 5см^3 . Каталитическую активность оценивали степень превращения газообразного сырья в ароматические углеводороды и конверсией ароматических углеводородов в нафтеновые. Анализ продуктов реакции проводили газохроматографическим методом.

Установлено, что на катализаторе, $5\%Zr/KN-4/Al_2O_3$ приготовленного модифицированием $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ промышленного катализатора KN-4 (Новосибирский завод химконцентратов), при температуре 530°C конверсия пропана в

ЗД-01

ДГЦО достигает 98.6 % при селективности по сумме АрУ 62.8% с распределением ароматических углеводородов, %масс-(62.8 бензола; 32.5 толуола; 4.7 ксилолы). При ДГЦО газов каталитического крекинга выход ароматических углеводородов составляет 46.8% масс. при селективности по АрУ 58.7 %

Результаты исследований гидропревращения бензола, толуола, и ксилола в нафтеновые углеводороды на композиционном катализаторе состава Co/HZSM-5/SO₄-/ZrO₂, приготовленного по методике [3], при 180°C; H₂/C₇H₈=7; V=2ч приведены на рис.

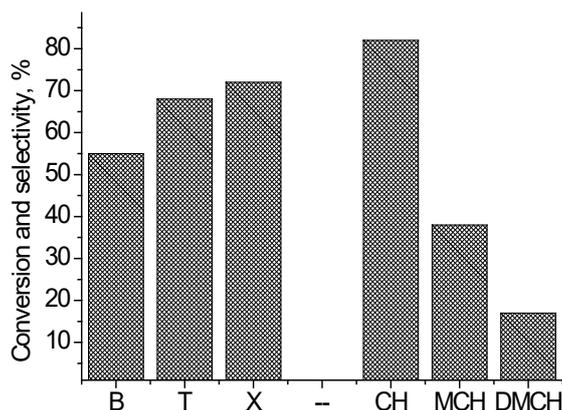


Рис. Активность и селективность по первичному продукту превращения индивидуальных ароматических углеводородов на катализаторе 0.4%Co/HZSM-5/SO₄(2.0%)-ZrO₂, T=180°C, τ=30мин.

Конверсия % масс: В-бензол, Т-толуол, Х-ксилол.
Селективность продукта, %: СН-циклогексан,
МСН-метилциклогексан, ДМСН-диметилциклогексан.

При совмещенном двухстадийном превращении газов каталитического крекинга конверсия составляет 79,7 масс. %, выход ароматических углеводородов 46.8 масс. %, суммарный выход нафтенов (ЦГ, МЦГ, ДМЦК) достигает 37.4 % масс.

Литература:

- [1] Восмерикова Л.Н. Закономерности ароматизации алканов C₂-C₄ с участием активных центров металлсодержащих цеолитных катализаторов. Автореф. дисс. на соискание ученой степени д.х.н. Томск .2023.
- [2] Лебедев Н.Н. в кн. Химия технология основного органического и нефтехимического синтеза. М. Химия 1988, с. 564
- [3] Абасов С.И, Агаева С.Б., Мамедова М.Т. и др. Журнал прикладной химии. Санкт-Петербург 2021. Т.94, Вып.7, С.909-918.

Гидроблагораживание маловязкой фракции нефтено-ароматической нефти с целью получения нефтенового масла

Матвеева А.И.^{1,2}, Антонов С.А.^{1,2}, Пронченков И.А.^{1,2}, Никульшин П.А.^{1,2}

1 – Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва, Россия

2 – ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва, Россия
antonovsa@vniinp.rosneft.ru

Нафтеновые масла относятся к V группе базовых масел по классификации API [1]. Отличительной характеристикой данных масел является хорошие низкотемпературные характеристики, высокая растворяемость и окислительная стабильность. В нашей стране нафтеновые масла не вырабатываются, при этом они являются востребованным продуктом, используемым в качестве базовых основ для приготовления товарных авиационных масел, трансформаторных масел, основ для пластичных смазок и т.д. Основным сырьем для получения нафтеновых масел являются тяжелые нефти нафтено-ароматического основания. Содержание нафтеновых углеводородов в них достигает более 50 % при низком содержании или полном отсутствии парафиновых углеводородов. В то же время в прямогонных масляных фракциях содержится большое количество «нежелательных» компонентов, что не позволяет применять их без дополнительной очистки. В виду высокого содержания гетероатомных компонентов, в частности серосодержащих, полициклических нафтено-ароматических структур, смол и асфальтенов оптимальным способом переработки такого сырья является гидроблагораживание, позволяющее сохранить уникальные характеристики исходных фракций [2, 3, 4]. Таким образом, актуальной и перспективной является разработка гидрокаталитической отечественной технологии получения нафтеновых масел.

В рамках исследования влияния технологических параметров на качество гидрогенизатов были проведены экспериментальные исследования для фракции 209-350 °С нафтено-ароматической нефти. Исследования проводились в проточном реакторе со стационарным слоем промышленного Ni-Mo катализатора при следующих параметрах: P = 4 – 10 МПа, T = 360 – 400 °С, ОСПС = 0,5 ч⁻¹, КЦ ВСГ = 1500 нм³/м³.

Полученные гидрогенизаты были подвергнуты стабилизации и проанализированы по основным физико-химическим характеристикам, результаты представлены в таблице 1.

ЗД-02

Таблица 1. Основные физико-химические свойства ГО фракции 209 – 350 °С

Наименование показателя	Требования к маловязким нефтяным маслам	Давление, МПа									
		4			7			10			
		Температура, °С									
		360	380	400	360	380	400	360	380	400	
Вязкость кинематическая при 40°С, мм ² /с	2,0-11,9	4,086	3,435	2,675	3,684	2,471	2,018	2,745	2,292	1,821	
Общее содержание серы, ppm	не более 100	19	менее 10								
Температура застывания, °С	не выше минус 45	ниже минус 72									
С _А , % по ASTM D 2140	не более 5	6,0	4,5	3,5	5,0	3,5	1,5	3,0	1,5	0	

Полученные гидрогенизаты по вязкостным характеристикам соответствовали требованиям к маловязким промышленным нефтяным маслам, а по общему содержанию серы и температуре застывания имели значительный запас по качеству. Требуемое значение содержание углерода в ароматических структурах (по методу ASTM D 2140), которое не должно превышать 5%, достигается при давлении 4 МПа и температуре -380 °С. При наиболее жестких условиях достигается полное отсутствие углерода в ароматических структурах в соответствии с данным методом.

Таким образом, в рамках исследования было установлено, что нефтяные маловязкие масла, соответствующие по своим характеристикам промышленным образцам могут быть получены на отечественном катализаторе при следующих технологических параметрах: температура - 380°С, давление - 4 МПа, ОСПС - 0,5 ч⁻¹ и КЦ ВСГ 1500 нм³/м³.

Литература:

- [1] Mang T., Dresel W. Lubricants and lubrication. – John Wiley & Sons, 2007.
- [2] Patent CN102311785A. Method for hydrogenating naphthenic base distillate to produce lubricating oil basic oil. 13.05.2015.
- [3] Patent CN110540873B. Method for processing naphthenic oil. 04.05.2021.
- [4] Patent CN110540874B. Processing technology of naphthenic oil. 04.05.2021.

Прогнозирование работы промышленной установки гидроочистки вакуумного газойля с использованием математической модели

Аркенова С.Б., Ивашкина Е.Н.

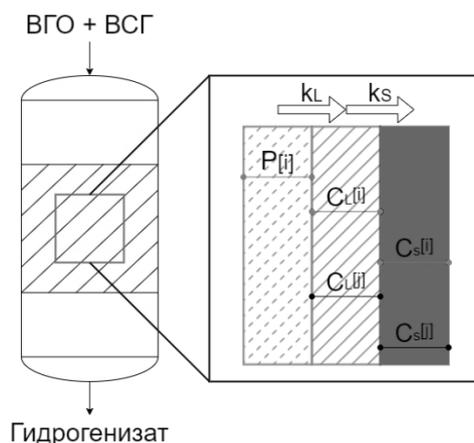
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

arkenova19@gmail.com

Качество исходного сырья играет важную роль в проведении процесса каталитического крекинга, так как неочищенный вакуумный газойль содержит металлоорганические и гетероатомные соединения, которые являются причиной выхода из строя дорогостоящих катализаторов и образования оксидов, вредных для окружающей среды. [1,2]. Поэтому важную роль играет подготовка сырья каталитического крекинга к переработке с помощью процесса гидроочистки.

Целью исследования является прогнозирование работы промышленной установки процесса гидроочистки вакуумного газойля с использованием математической модели, учитывающей фазовую неоднородность процесса.

Процесс гидроочистки вакуумного газойля осуществляется в трехфазной системе, включающей жидкое сырье, водородсодержащий газ и твердые катализаторы (рис. 1).



k_L и k_s – коэффициенты массопереноса на границе раздела фаз; $P[i]$ – парциальное давление газового компонента; $C_L[i]$ и $C_S[i]$ – концентрации компонентов в жидкой и твердой фазах

Рис. 1. Поведение межфазных границ в реакторе процесса гидроочистки вакуумного газойля

Схема превращения с участием 12 псевдокомпонентов, заложенная в основе математической модели, учитывает протекание основных реакций удаления гетероатомных соединений и побочных реакций коксообразования (рис. 2).

С применением разработанной математической модели выполнены прогнозные расчеты (рис. 3) и установлены зависимости глубины гидроочистки от рабочих параметров процесса и состава перерабатываемого сырья.

ЗД-03

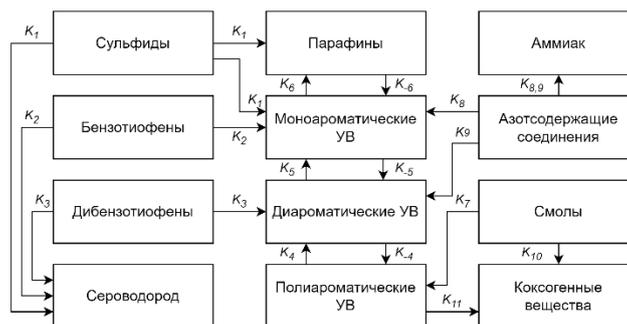


Рис. 2. Формализованная схема превращений процесса гидроочистки вакуумного газойля

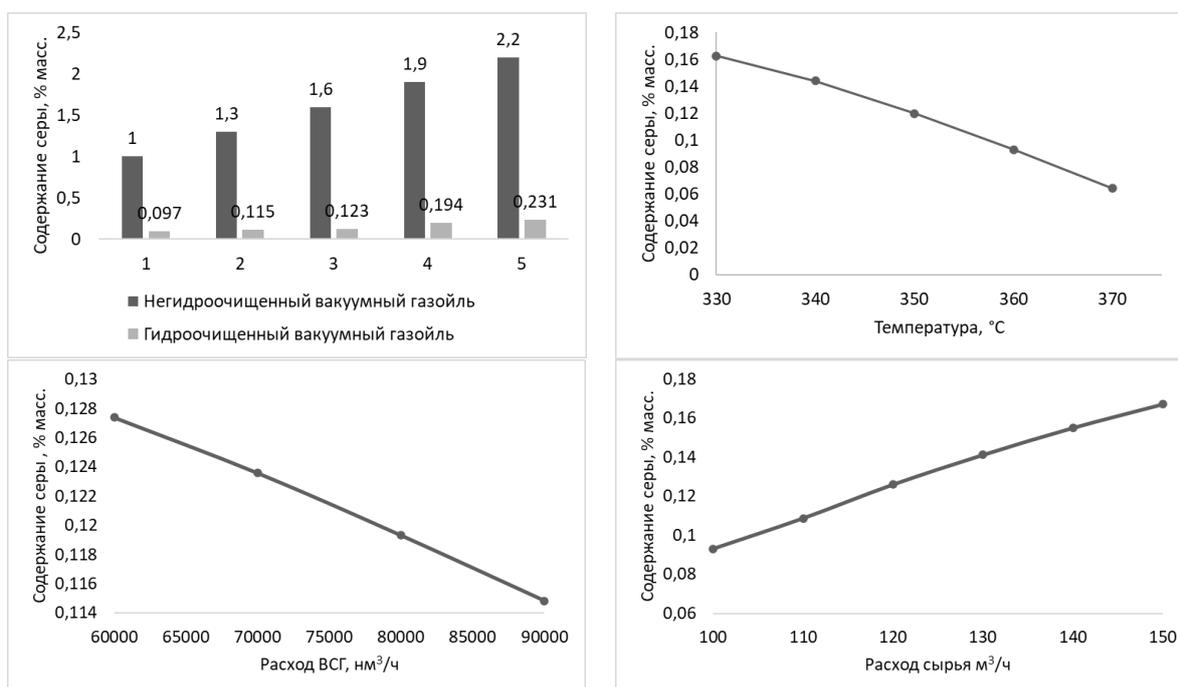


Рис. 3. Результаты прогнозных расчетов по модели с оценкой влияния основных параметров технологического режима работы промышленного реактора гидроочистки на остаточное содержание серы в вакуумном газойле

Данное исследование позволило предсказать распределение сернистых соединений в продуктах гидроочистки при переработке сырья различного состава.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы», соглашение Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 (ПИШ-НИР-2022-002, Номер Госрегистрации (ЕГИСУ НИОКТР ЦИТиС): 123011700003-8).

Литература:

- [1] Ancheyta J. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum (1st ed.). CRC Press. 2013. 561 p.
- [2] Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Oreshina A., Vumyatnin E. // Fuel Processing Technology. 2021. V. 217, 106720.

Гидрирование валерианового альдегида в присутствии палладиевых и никелевых катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов

Терехова Е.Н., Бельская О.Б.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

e.terechova@ihcp.ru

N-валериановый альдегид (ВА) широко используется в органическом синтезе в качестве сырья для получения ценных продуктов [1]; при его гидрировании образуется пентанол, который применяют в качестве растворителя, добавки к автомобильному топливу; при протекании реакции самоконденсации с последующим гидрированием получают 2-пропилгептанол (2-РН), который является спиртом-пластификатором и используется для синтеза ПАВ [2]. Направления превращений во многом определяются составом катализатора, его кислотно-основными свойствами. В качестве активных компонентов обычно используются металлы VIII группы, нанесенные на различные углеродные и оксидные материалы. Перспективными носителями являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ) с общей формулой $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$. Структура СДГ позволяет вводить в состав гидроксидных слоев металлы различной природы с близкими ионными радиусами, а в межслоевое пространство анионы различной природы (в том числе металлокомплексные), что обеспечивает необходимые кислотно-основные и каталитические свойства. Основными методами получения СДГ являются соосаждение и механохимический синтез. Целью данной работы являлось изучение влияния метода синтеза СДГ носителя - соосаждение (с) и механохимический (ма), соотношения Me^{2+}/Al^{3+} , природы межслоевого аниона, а также природы активного компонента (Pd и Ni) на направление реакции гидрирования валерианового альдегида.

Предварительно прокаленные при 550 °С и восстановленные в токе водорода катализаторы (300 °С для палладийсодержащих, 600 °С для никельсодержащих катализаторов) были испытаны в реакции жидкофазного гидрирования ВА при 80 °С, 0.5 МПа, времени реакции 180 минут, растворитель этанол.

Установлено, что конверсия ВА на катализаторах Pd/MgAlO_x может достигать 70% (рис. 1). При этом образцы, полученные с использованием СДГ с карбонатными межслоевыми анионами MgAl-CO₃, характеризуются более высокой дисперсностью палладия и проявляют большую активность, чем соответствующие катализаторы на основе MgAl-OH, содержащие преимущественно гидроксидные межслоевые анионы, независимо от метода синтеза и соотношения Mg/Al. Рост основности катализаторов при увеличении соотношения Mg/Al и замене CO₃²⁻ межслоевых анионов на OH⁻ в предшественнике носителя приводит к увеличению доли продуктов самоконденсации – 2-РН и эфиров C10+ (по результатам ГХ-МС и ЯМР). Таким образом, регулируя основность носителя и дисперсность палладия можно варьировать направление превращения ВА с

селективным (выше 70%) получением пентанола или соединений большей молекулярной массы.

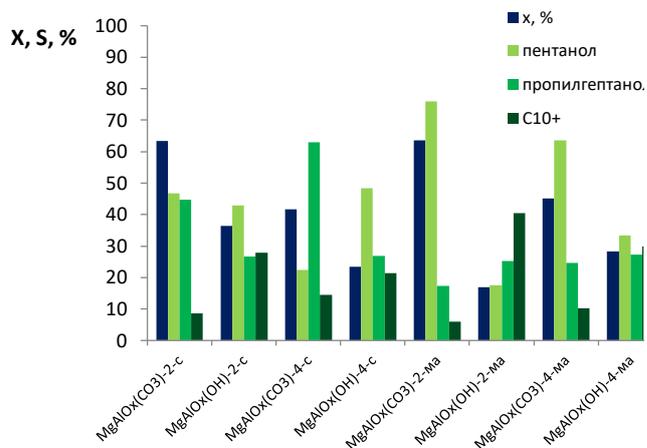


Рис. 1. Конверсия (X) и селективность (S) гидрирования ВА на палладиевых катализаторах, полученных с использованием MgAl-СДГ, различающихся методом синтеза, соотношением Mg/Al, природой межслоевого аниона

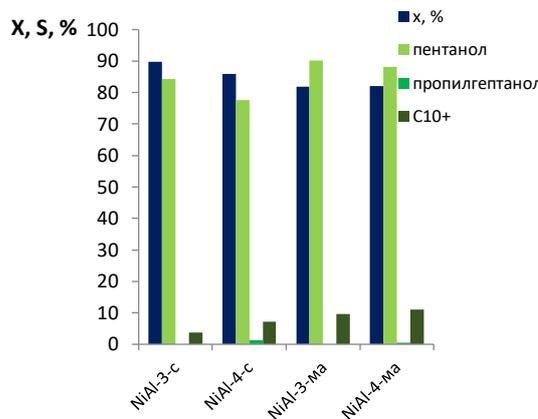


Рис. 2. Конверсия (X) и селективность (S) гидрирования ВА на никелевых катализаторах, различающихся методом синтеза, соотношением Ni/Al

Никельсодержащие катализаторы (рис. 2), независимо от метода синтеза, демонстрируют высокую активность (конверсия выше 80%). Основным продуктом является пентанол, селективность его образования превышает 75% и 90% для образцов, полученных соосаждением и механохимическим синтезом соответственно. При этом реакция самоконденсации практически не идет. Данные свойства являются следствием предложенного метода приготовления, в котором реализуется введение катионов никеля в состав бруситоподобных слоев СДГ, способствующее формированию дисперсных, высокоактивных частиц металла после термообработок. При использовании традиционного метода синтеза - пропитки соединением никеля носителя MgAl-CO₃ (состав образца аналогичен образцу с Ni/Al=3) полученный катализатор сравнения в тех же условиях испытаний показал более низкую активность: при конверсии ВА 32% селективность образования пентанола составила 47%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR 2024-0039). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов" и Омского регионального ЦКП СО РАН.

Литература:

- [1] Qin M., Wang M., Lei S. et al. // Journal of Hazardous Materials. 2024. V. 465. 133256
 [2] An H., Wang R., Wang W. et al. // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2022. V.46. P. 104-112.

Особенности превращений рапсового масла в суб- и сверхкритическом диапазоне температур. Уксусная кислота из отходов жирнокислотного производства

Вольева В.Б.¹, Аетов А.У.², Усманов Р.А.², Гумеров Ф.М.², Овсянникова М.Н.¹,
Рыжакова А.В.¹, Варфоломеев С.Д.¹

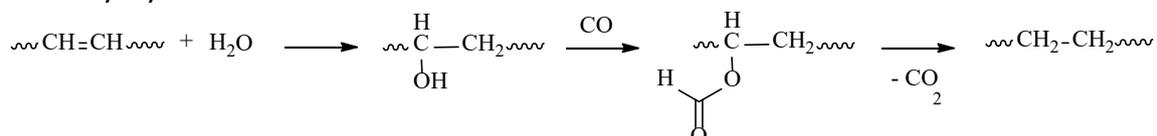
1 – ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии
Наук, Москва, Россия

2 – ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия
violetta.voleva@gmail.com

Олеиновая кислота (ОК) – ключевой продукт в производстве современных смазочных материалов. Основным ее источником является наименее ценное в пищевом отношении рапсовое масло с содержанием ОК 65-68%.

Внедрение в его переработку гидротермальных процессов в суб- и сверхкритическом диапазоне температур (573-640 К) дает возможность значительно (до 95%) увеличить выход ОК в гидролизате [1].

При этом из гидролизата практически исчезает линолевая кислота (ЛК). Механизм такой трансформации сформулирован на основе анализа гидротермального превращения индивидуальной ЛК и аналогии с β-процессом окисления высших жирных кислот с четным числом атомов углерода в живых биологических системах, где этот процесс осуществляется при участии ферментов, а в гидротермальном процессе – при участии воды. В обоих случаях “квантом” сокращения углеродного скелета кислоты является уксусная кислота:



Все стадии гидротермального процесса подтверждены соответствующими продуктами. Трехстадийный механизм “гидрирования” ЛК с образованием ОК, а при более высоких температурах и гидрирования ОК, по-видимому, специфичен для гидротермальных процессов. Возможность постадийного сокращения углеродного скелета в его условиях использована для разработки метода очистки сточных вод жирнокислотного производства с образованием практически полезного продукта – уксусной кислоты. Процесс может быть ускорен использованием в качестве дополнительного окислителя H₂O₂. Определены параметры гидротермального процесса, в котором единственным продуктом в очищенном гидролизате является уксусная кислота.

Литература:

[1] Аетов А.У., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Мазанов С.В., Вольева В.Б., Рыжакова А.В., Мусин Р.З., Гумеров Ф.М., Варфоломеев С.Д. // ЖорХ. 2024.

Исследование активности Ni/Co катализаторов на природных алюмосиликатах для процесса гидрирования CO₂

Григорьев М.В., Никитина М.О., Михайлов Я.А., Русейкина А.В., Харитонцев В.Б.,
Елышев А.В.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

ma.v.grigorev@utmn.ru

Селективное гидрирование диоксида углерода CO₂ с получением ценных химических продуктов вызывает большой интерес. В настоящее время известно, что биметаллические катализаторы Ni/Co обладают значительным потенциалом для гидрирования CO₂ [1][2]. В качестве носителей катализаторов для процесса метанирования используют различные оксиды (алюминия, кремния, титана, циркония) или смеси оксидов. В данной работе носителем катализатора выступает природный алюмосиликат (бентонит). Данный тип носителей имеет ряд преимуществ перед классическими носителями: 1. стоимость ниже, чем у традиционных аналогов; 2. свойства сопоставимы с традиционными аналогами; 3. экологически чистый материал.

Для получения катализаторов на основе глин предварительно проводили активацию в 3 М соляной кислоте, после чего методом пропитки наносились прекурсоры гексагидрат нитрата никеля и гексагидрат нитрата кобальта. Было синтезировано 3 катализатора с массовым содержанием Ni(5%), Co (2.5%) и Ni(5%)/Co(2.5%).

Каталитическую активность катализаторов в реакции метанирования CO₂ оценивали в вертикальном проточном реакторе с неподвижным слоем в заданном диапазоне температур (250-400°C) и при давлении 1 бар. Смесь 80 об.% H₂ и 20 об.% CO₂ без разбавления вводили в слой катализатора через регулятор массового расхода со скоростью 50 мл/мин газовой смеси (40 мл/мин H₂ и 10 мл/мин CO₂). Предварительно проводили восстановление катализаторов в токе водорода при температуре от 300 до 400°C в течение 4 часов. Результаты представлены на рис.1.

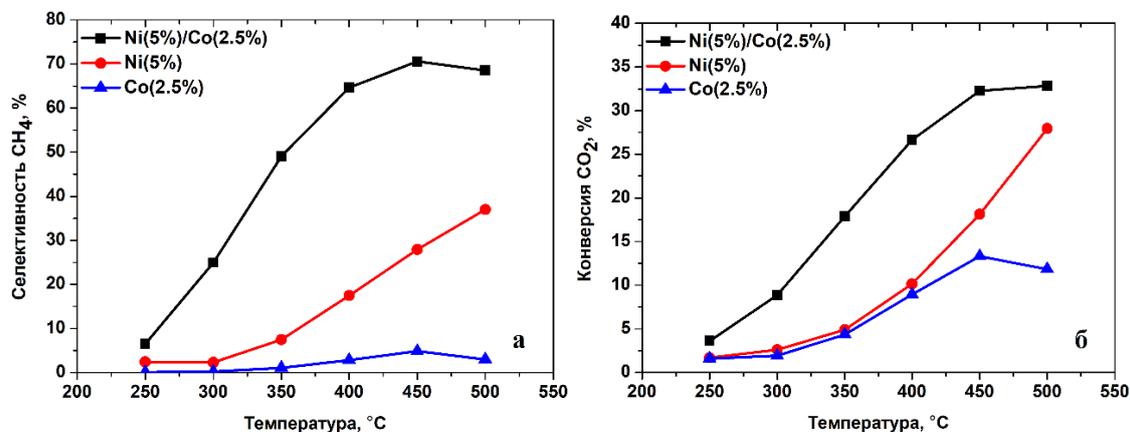


Рис. 1. Зависимость селективности по CH₄ конверсии CO₂ (а) и конверсии CO₂ (б) от температуры.

ЗД-06

Среди данных катализаторов образец состава Ni(5%)/Co(2.5%) демонстрирует наибольшую конверсию CO₂ (32,8%) и селективность по CH₄ (68.5%) относительно катализаторов состава Ni(5%) с конверсией CO₂ (27.9%) и селективностью по CH₄ (37.0) и Co(2.5%) с конверсией CO₂ (11.2%) и селективностью по CH₄ (2.9%). Можно отметить, что Ni/Co катализаторы на основе природных алюмосиликатов являются перспективными в процессе метанирования.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3)

Литература:

- [1] Zhang J.G., Wang H., Dalai A.K. // Journal of Catalysis. 2007. V. 249. P. 300-310
- [2] Chen L., Zhu Q.S., Wu R.F. // International Journal of Hydrogen Energy. 2011, V. 36. P. 2128-2136

Электрокаталитическое гидрирование органических соединений на катодах, активированных катализаторами различной природы

Иванова Н.М.

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»,
Караганда, Казахстан
nmiva@mail.ru

На протяжении многих лет в Караганде группа учёных под руководством профессора Кирилюса И.В. проводила исследования процессов электро-каталитического гидрирования органических соединений на катодах, активированных ферромагнитными катализаторами (в основном, скелетными 3d-металлами). Были изучены реакции восстановления представителей различных классов: непредельных соединений с этиленовыми и ацетиленовыми связями, с нитрогруппой, нитрильной и карбонильной группами и др. [1]. В частности, было установлено, что в электрокаталитической системе все реакции идут по каталитическому механизму, и независимо от химической природы металла электрода электрокаталитический процесс обуславливается в основном химической природой катализатора, органического вещества и растворителя [1]. Разработанный способ электрокаталитического гидрирования 2,4,6-триамино-5-нитрозопиримидина с применением никеля Ренея был внедрён в производство противоопухолевого препарата «метотрексат». Свою эффективность скелетные катализаторы (Ni, Cu, Co) показали также в электрокаталитическом гидрировании азотистых гетероциклических соединений, таких как пиридин, хинолин, хиноксалин и их производные [2]. Для них был выявлен дополнительный фактор, влияющий на способность N-кольца к восстановлению в электрокаталитической системе – это природа заместителя в кольце. Например, электрогидрирование 4-нитропиридина в водно-спиртово-щелочной среде на Ni, Cu, Co и Fe скелетных катализаторах осуществляется селективно с образованием 4-аминопиридина.

С появлением новых тенденций в создании катализаторов – применение наночастиц металлов, новых углеродных материалов, проводящих полимеров и др. – исследования электрокаталитических систем с катодом, активированным катализатором, продолжились в нескольких направлениях. *Во-первых*, по разным методикам синтеза были получены моно- и биметалл-полимерные композиты, в которых в качестве полимерной матрицы были использованы как проводящие полимеры (полианилин (ПАни), поли(о-анизидин)), так и полимеры с изоляционными свойствами (анилино- и меламиноформальдегидные полимеры (АФП и МФП)). Например, было показано, что введение нитрата серебра в ПАни и АФП в ходе их синтеза сопровождается образованием композитов этих полимеров с AgCl. В электрохимической системе катионы серебра восстанавливаются, и формируются его

частицы в матрице полимера, которые обладают электрокаталитической активностью в электрогидрировании *o*-нитроанилина [3]. В дальнейшем было установлено, что в исследуемой электрохимической системе в водно-щелочной среде восстанавливаются также катионы меди, палладия, железа (II) и цинка и в составе полимер-металлических композитов могут быть применены в качестве катализаторов.

Во-вторых, с участием таких углеродных материалов, как многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), фуллереновая чернь и карбонизированные полимеры (АФП, МФП) были синтезированы металл-углеродные композиты и изучены их электрокаталитические свойства в электрогидрировании органических соединений. Можно отметить, что фуллереновая чернь, выдержанная в этиловом спирте, хорошо взаимодействует с наночастицами меди, закрывая их поверхность и снижая каталитическую активность. Высокую электрокаталитическую активность проявили медно-углеродные композиты на основе карбонизированного МФ-полимера [4].

В-третьих, для активации катода в электрокаталитическом гидрировании органических соединений были задействованы также моно- и биметаллические микро- и наночастицы. Монометаллические частицы (Cu, Ag, Ni) были синтезированы химическим восстановлением катионов металлов, а также были использованы наночастицы Cu и Ni, полученные электрическим взрывом проволоки (ЭВП). Химически приготовленные Cu частицы оказались несколько активнее, чем частицы Cu (ЭВП), в электрокаталитическом гидрировании ацетофенона (АФ) и *p*-нитроанилина (*p*-НА); частицы Ni (ЭВП) были активнее в электрокаталитическом гидрировании АФ и циклогексанола. Для получения биметаллических микро- и наночастиц также эффективными оказались химические методы восстановления; железосодержащие катализаторы (Fe-Cu, Fe-Ag) были получены электрохимическим восстановлением ферритов меди, цинка (CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4) и феррита серебра (AgFeO_2), и показали высокую электрокаталитическую активность в электрогидрировании *p*- и *o*-изомеров нитробензойной кислоты, нитрофенола, а также *p*-НА [5].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Литература:

- [1] Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. 135 с.
- [2] Иванова Н.М., Соболева Е.А., Кулакова Е.В. Электрокаталитическое гидрирование азотистых гетероциклов. Караганда: «Гласир», 2019. - 204 с.
- [3] Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Лазарева Е.С. // Электрохимия. 2018. Т. 54. С. 1010-1017.
- [4] Иванова Н.М., Мулдахметов З.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Животова Т.С. // Электрохимия. 2022. № 10. С. 697-708.
- [5] Ivanova N.M., Muldakhmetov Z.M., Soboleva E.A., Vissurkhanova Ya.A., Beisenbekova M.E. // Electrochem. Comm. 2021. Vol. 128. 107070.

Каталитические свойства промотированных $Gd_{1-x}A_xFeO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) в процессах получения легких олефинов

Ахмина П.В., Бородина Е.М., Ибрагимова К.Ю., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.,
Чередниченко А.Г.

*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,
Москва, Россия
kryuchkova-ta@rudn.ru*

Легкие олефины, к которым относятся этилен и пропилен, являются составными блоками химических веществ, широко используемых в полимерной и химической промышленности [1]. Легкие олефины обычно производятся из ископаемого топлива, включая нефть, газойль и легкие алканы, с помощью процессов каталитического крекинга [2]. Однако, несмотря на быстрый рост спроса на легкие олефины в последние годы, истощение запасов ископаемого топлива может ограничить производство легких олефинов в ближайшие годы. Легкие олефины могут быть получены путем гидрирования оксидов углерода до углеводородов в соответствии с модифицированным синтезом Фишера-Тропша (ФТС). Для реакции ФТС обычно используются различные типы катализаторов на основе Fe, Co, Pd и Ni, но только железосодержащие системы могут обеспечить высокую селективность по углеводородам C_2-C_4 , включая олефины, при низкой производительности по метану [3].

Образцы катализаторов $GdFeO_3$, модифицированные Ca/Sr/Ba, были получены золь-гель методом и охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгеновской дифракции и ИК-Фурье спектроскопии. Также были исследованы их кислотно-основные, электроноакцепторные свойства и оценено количество кислородных вакансий. Каталитическая активность в реакциях получения легких олефинов путем гидрирования оксидов углерода изучалась в реакторе с неподвижным слоем. Результат показал, что промотор Ca/Sr/Ba может способствовать образованию кислородных вакансий и росту как кислотных, так и основных центров. Введение Ca/Sr/Ba в структуру перовскитов приводит к повышению конверсии CO и селективности по этилен-пропилену, одновременно снижая образование метана. Были обнаружены корреляции между кислотно-основными и каталитическими свойствами допированных образцов. Реакции с чистым ферритом гадолиния показали самые высокие выходы метана (78%) и самые низкие выходы олефинов (19%), которые снижаются до 67-75% и увеличиваются до 22-27% соответственно при введении Ca/Sr/Ba в решетку $GdFeO_3$. Наибольшие выходы олефинов C_2-C_4 (27,5%) были получены в присутствии феррита гадолиния, допированного 1%Sr. Введение 1% Ca/Sr/Ba в А-позицию феррита гадолиния приводило к увеличению селективности по легким олефинам практически во всем температурном диапазоне. В то же время, при увеличении содержания щелочноземельного металла в А-положении $GdFeO_3$ до 5 %

наблюдалась тенденция к уменьшению селективностей по легким олефинам. В структуре перовскитов присутствуют различные кислотно-основные центры: катион А - слабокислотный, катион В - сильнокислотный и анион кислорода - основной [4]. Неизовалентное частичное замещение Gd на $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{+2}/\text{Ba}^{2+}$ привело, в основном, к увеличению основности поверхности (увеличение q при $pK_a=9,4$) и незначительному увеличению числа кислотных центров ($pK_a=3,8$). Наибольший эффект наблюдался для стронция. Также с введением стронция увеличивалась скорость быстрой адсорбции пиридина (количество сильных электроноакцепторных центров). Согласно [5], катализаторы, допированные стронцием, демонстрируют улучшенные каталитические характеристики благодаря большому количеству кислородных вакансий и активации связи С-Н. В условиях гидрирования оксидов углерода поверхностные карбонаты образуются на атомах Gd (А-позиция структуры перовскита), а атомарный водород и CH_x – радикалы на Fe-центрах (В-позиция). В случае перовскитных катализаторов, допированных стронцием, помимо карбонатов LnCO_3 образуется промежуточный $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [6], который реагирует с частицами углерода или атомарным водородом. Именно разные способности к адсорбции и десорбции оксидов углерода на исходном и допированных ферритах гадолиния приводили к различиям в каталитических характеристиках. При допировании стронцием конверсия СО и селективность по легким олефинам увеличиваются за счет увеличения каталитически активных центров и достигают максимальных значений при содержании 0,01 мас.% Sr.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-29-00341, <https://rscf.ru/project/24-29-00341>

Литература:

- [1] K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. // *Appl. Catal. A* 489 (2015) 272–279
- [2] Energy Institut. Statistical Review o of World Energy 2023. ©Energy Institute 2023.
- [3] C.G. Visconti, M. Cartinelli, L. Falbo, A. Infantes-Molina, L. Lietti, P. Forzatti, G. Laquaniello, E. Palo, B. Picutti, F. Brignoli // *Appl. Catal. B* 200 (2017) 530–542
- [4] F. Polo-Garzon, Z. Wu // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 6 (2018) 2877–2894
- [5] K. Sutthiumporn, S. Kawi // *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 14435–14446
- [6] E-H. Yang, Y-S. Noh, S. Ramesh, S. S. Lim, D. J. Moon // *Fuel Process Technol* 134 (2015) 404-413

Гидрирование толуола на цирконийцеолитных композиционных системах M/H-цеолит-SO₄²⁻/ZrO₂

Абасов С.И., Исаева Е.С., Мамедова М.Т., Иманова А.А., Искендерова А.А.,
Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р., Чалабова К.С., Насирова Ф.М.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан
memmedova-melahet@mail.ru*

На нефтеперерабатывающих заводах гидрообработка моторного топлива, включая деароматизацию, представляет собой крупномасштабный процесс, который постоянно интенсифицируется в связи с экологическими ограничениями. Кроме того, процесс гидрирования ароматических углеводородов представляет интерес для получения реактивных топлив. В последние годы селективное гидрирование ароматических соединений привлекло значительное внимание исследователей в связи с высокой коммерческой ценностью получаемых продуктов.

Целью настоящей работы является исследование гидрирования толуола при атмосферном давлении на композитных каталитических системах, с целью получения высокооктановых нафтеновых углеводородов компонентов бензина – метилциклопентана, метилциклогексана, циклогексана и циклопентана.

Объектами исследования служили композиционные каталитические (КК) системы, компонентами которых являются сульфатированный диоксид циркония (SZ) и кобальт (Co/HZSM-5/SZ) или никель (Ni/HZSM-5/SZ) модифицированные формы декатионированного цеолита HZSM-5.

Превращение толуола изучали на лабораторной каталитической установке проточного типа, снабженной кварцевым реактором. Превращение сырья на КК системах изучали в атмосфере водорода с варьированием температуры, с объёмной скоростью (WHSV) подачи сырья и линейной скоростью водорода.

В табл.1 представлено превращение толуола на Ni/КК. Из данных табл.1 следует, что на Ni/КК системе наблюдается интенсивное превращение толуола с образованием, как продуктов гидрирования ароматического ядра, так и продуктов гидрогенолиза (деалкилирование заместителя, раскрытие и фрагментация образующихся циклов).

Таблица 1. Превращение толуола на Ni/КК. T=180°C ; H₂/C₇H₈=7 WHSV = 2 ч⁻¹

Т, мин.	α C ₇ H ₈ , %	Распределение продуктов реакции, % мас			
		C ₅	МЦП	ЦГ	МЦГ
15	80.8	8.3	10.0	3.8	58.7
30	80.7	5.2	15.9	3.8	55.8
45	79.1	4.3	19.5	-	55.3
60	78.5	5.3	22.8	-	50.4

α - конверсия толуола

ЗД-09

Наличие в продуктах МЦП показывает на высокую изомеризующую способность системы Ni/КК.

В табл. 2 для сопоставления с вышеприведёнными данными гидропревращения толуола с участием Ni/КК (табл1) представлены аналогичные данные с участием Со/КК.

Таблица 2. Превращение толуола на Со/КК, T=180°C; H₂/C₇H₈= 7, WHSV = 2 ч⁻¹

Т, мин.	α C ₇ H ₈ , %	Распределение продуктов реакции, % масс.			
		C ₅	МЦП	ЦГ	МЦГ
15	69.2	6.3	35.6	8.2	19.1
45	68.7	3.0	17.5	3.9	44.5
60	68.2	1.8	17.5	0.9	48.0

α-конверсия

Как видно из данных табл. 1 и 2, замена модифицирующего элемента Ni на Со в КК системе приводит, с одной стороны, к понижению общей конверсии толуола, а с другой, к изменению в распределении продуктов его превращения. При этом следует особо отметить высокую активность образования ЦГ на Со/КК. Из представленных данных видно, что на протяжении функционирования катализатора (при сохранении активности катализатора), наблюдается фиксация в продуктах молекул ЦГ. Причём, изменение выходов МЦГ и ЦГ изменяются антибатно: с понижением выхода ЦГ происходит возрастание выхода МЦГ. Следовательно, гидропревращение толуола на Со/КК протекает по тем же закономерностям, что и с участием Ni/КК и подтверждает о последовательно- параллельном образовании продуктов превращения толуола. Что касается влияния модифицирующего элемента на свойства КК системы, то из полученных данных видно, что Ni оказывает более высокое гидрогенолизирующее воздействие на реакцию гидрирования толуола. Это, по-видимому, связано более высокой степенью восстановления Ni, так и его катализирующим воздействием на восстановление анионмодифицированного диоксидциркониевого компонента композиционной каталитической системы.

Таким образом, проведённые исследования показали способность разработанных композиционных каталитических систем, состоящих из металломодифицированных Н – цеолит и анионмодифицированного диоксида циркония эффективно проводить гидрирование толуола, сопровождающегося гидрированием ароматического кольца, гидродеалкилированием алкильного заместителя, раскрытием и фрагментацией цикла при атмосферном давлении.

Изучение распределения потока в реакторах гидропроцессов

Мик И.А., Кленов О.П., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

mikluha.ia@gmail.com

Необходимой стадией нефтепереработки является процесс гидроочистки (ГО), в котором через неподвижный слой катализатора пропускается смесь водородсодержащего газа и жидкой нефтяной фракции (НФ), зачастую содержащих мелкодисперсные и/или растворенные в жидкой фазе примеси, являющиеся ядами для активных центров частиц катализатора ГО. Чтобы снизить влияния ядов на слой катализатора и максимально продлить период работы (пробега) загрузки катализатора, на верхнюю, входную поверхность слоя «основного» катализатора загружаются, как правило, несколько «защитных» слоев частиц, предназначенных для осаждения на них мелкодисперсных примесей, преобразования и связывания каталитических ядов. Очевидно, что эффективность «защитного» слоя будет определяться его кумулятивной емкостью для нежелательных примесей и допустимым ростом гидравлического сопротивления. Геометрическая форма и размеры гранул играют в этом случае очень важную роль. Поэтому при CFD моделировании реактора ГО и выборе параметров защитного слоя необходимым условием получения успешных результатов является детальное и точное воспроизведение структуры слоя гранул сложной геометрической формы.

В данном исследовании вычислительный инструмент, разработанный в компьютерном пакете с открытым исходным кодом «Blender», интегрированный с «Bullet Physics Library» (BPL), был использован с целью построения реалистичных загрузок гранул катализатора. В физической библиотеке BPL применяются «фасетные» сетки, за счёт чего для каждой новой формы катализатора не требуется разрабатывать новые физические модели контакта гранул. В результате предложенный подход позволил моделировать загрузку реакторов не как традиционного слоя сферических гранул, а реалистичных форм промышленных катализаторов, например, сегментированных колец (рис. 1 а). За счет подходов преодоления проблемы малого свободного объёма в области контакта были проведены модификации «Caps» и «Bridges» [1], что обеспечило минимальные потери в особенностях исходной геометрии загрузок пятисегментных колец. На основе модифицированных моделей загрузок создавались расчетные сетки. Расчётные сетки были созданы таким образом, чтобы обеспечить высокое ортогональное качество вычислительных ячеек и достаточную детализацию геометрии межгранульного пространства, включая пространство контакта между гранулами.

ЗД-10

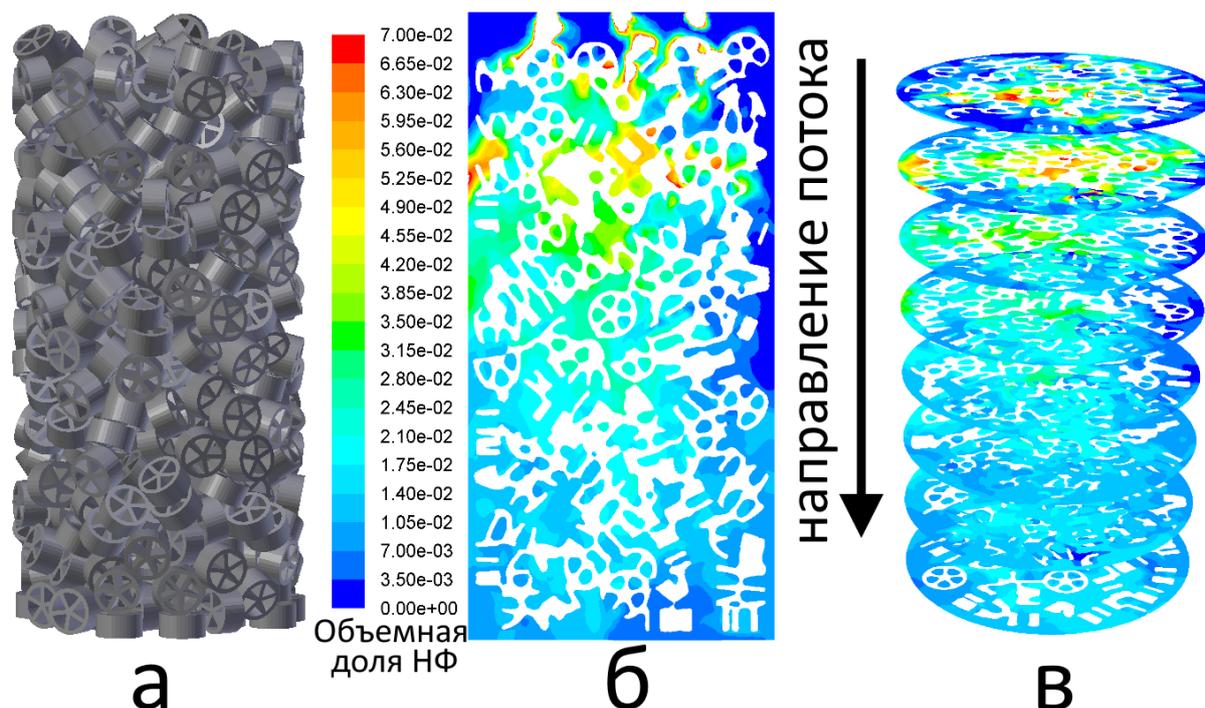


Рис. 1. Результаты моделирования загрузки пятисегментных колец: а – трехмерная симуляция насыпного слоя гранул; б – распределение объемной доли НФ (вертикальное сечение), в – распределение объемной доли НФ (горизонтальные сечения).

Моделирование двухфазного потока (газ-жидкость) в реакторе ГО было выполнено методом вычислительной гидродинамики (CFD) с использованием аппроксимации свободной поверхности «Volume of Fluid» [2]. Уравнения сохранения при соответствующих граничных условиях были численно решены с использованием коммерческого кода ANSYS Fluent V14 (рис. 16). Сопоставление расчетных данных CFD с данными, полученными из закона Эргуна [3] показало хорошее согласие по перепаду давления в исследованных условиях эксплуатации реактора ГО. На рис. 1б и 1в наблюдается, что поток НФ распределяется от центра к стенкам, то есть загрузка защитных гранул выравнивает объемную долю НФ по сечению реактора ГО.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта No 23-19-00214.

Литература:

- [1] Jurtz N., Kraume M., Wehinger G.D. Advances in fixed-bed reactor modeling using particle-resolved computational fluid dynamics (CFD) // *Reviews in Chemical Engineering*. 2018. Т. 35, № 2. С. 139-190.
- [2] Klenov O.P., Noskov A.S. Influence of input conditions on the flow distribution in trickle bed reactors // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Т. 382. С. 1-9.
- [3] Macías M.J., Ancheyta J. Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes // *Catalysis Today*. 2004. Т. 98, № 1-2. С. 243-252.

Исследование возможности применения Ni-Zn сорбентов в процессе обессеривания бензина каталитического крекинга

Ботин А.А.¹, Можаев А.В.², Болдушевский Р.Э.², Никульшин П.А.^{1,2}

1 – *Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия*

2 – *Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», Москва, Россия*
Mozjaevav@vniinp.rosneft.ru

В работе была исследована возможность применения адсорбционно-каталитических систем в процессе обессеривания бензина каталитического крекинга. Для этого осуществляли подбор оптимальных технологических параметров и количества стадий процесса, а также исследовали возможность регенерации разработанных систем.

Синтез адсорбционно-каталитических систем осуществляли в два этапа. На первом этапе производили синтез модифицированного цинком носителя, для этого осуществляли пропитку по влагоемкости исходной подложки (γ - Al_2O_3 , SiO_2 , SBA-15) водным раствором $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой и прокаливанием. Адсорбенты n-Ni/(ZnO)-Sup (где Sup: Al_2O_3 , SiO_2 , SBA-15, n-поверхностная концентрация атомов металла, ат/нм²) были синтезированы пропиткой по влагоемкости описанных выше носителей раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующей сушкой и прокаливанием.

Каталитические свойства синтезированных образцов определяли на проточной установке с микрореактором в процессе обессеривания тяжелой фракции БКК (массовая доля серы – 944 ppm, массовая доля олефинов – 16,4 %, октановое число по исследовательскому методу (ИОЧ) – 92,1 п). Регенерация отработанных образцов проводилась двумя способами: выносная регенерация (ex situ) проводилась в муфельной печи; in situ регенерация проводилась непосредственно в микрореакторе лабораторной установки без выгрузки катализатора.

В ходе исследований была показана способность синтезированного адсорбента к многократной регенерации без существенной потери каталитических свойств, что свидетельствует о возможности его эффективного применения для реакционно-адсорбционного обессеривания БКК.

Для получения продукта с низким содержанием серы было предложено ведение процесса в двухстадийном режиме с повторным реакционно-адсорбционным обессериванием БКК. Такое решение позволило вести процесс в более мягких условиях обессеривания, что обеспечило возможность получить продукт с массовой долей серы 20 ppm и снижением октанового числа не более чем на 2,5 пункта. Такие результаты свидетельствуют о достаточно высокой эффективности разработанной системы, так как

ЗД-11

снижение октанового числа данной фракции БКК при облагораживании с использованием современных промышленных технологий составляет 3-4 пункта.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-58-56019.

Приготовление оксидных катализаторов для процесса дегидрирования метанола до формальдегида

Морозов Л.Н., Кунин А.В., Егоров Н.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

morozov@isuct.ru

Получение формальдегида путем каталитического дегидрирования метанола представляется экономически более целесообразным способом по сравнению с процессом парциального окисления. В качестве активной композиции для катализаторов дегидрирования метанола до формальдегида использовали смесь оксидов цинка, натрия и серебра, а в качестве носителя пористый силикагель. Катализаторы готовили как методом пропитки, используя растворы нитратных солей соответствующих металлов, так и методом соосаждения оксидных соединений металлов из нитратных растворов гидроксидом натрия. Поскольку гидроксиды цинка, магния и серебра осаждаются в различных диапазонах основности растворов, для получения возможно более гомогенной смеси твёрдых продуктов исходные реагенты вводили последовательно в одном реакторе. Сначала осаждали гидроксид магния, что достигалось высоким значением рН раствора (~13,5). Далее добавлением к суспензии раствора нитратов цинка и серебра дополнительно получали гидроксиды соответствующих металлов. Осадок отделяли фильтрацией, просушивали и прокаливали при температуре 400 °С. В отдельных образцах осадок промывали водой с тем, чтобы удалить нитратные соли натрия. Удельная поверхность образцов составляла ~60 м²/г. Производительность соосаждённых модельных катализаторов по формальдегиду при температуре 500 °С ~в 2 раза ниже по сравнению с нанесёнными. Высокая удельная поверхность нанесённых катализаторов (~300 м²/г) обеспечивается поверхностью исходного носителя. В то же время оксид кремния в условиях каталитической реакции не является инертным материалом и взаимодействует с метанолом с образованием летучих кремнийорганических соединений. Чтобы уменьшить химическую активность кремния можно связать его в виде силиката магния. Поэтому в дальнейших опытах по осаждению магния в качестве щелочного реагента использовался раствор силиката натрия, при этом конечная рН суспензии составляла ~10,5. Далее к суспензии попеременно приливали растворы нитратов цинка и серебра и гидроксида натрия с тем, чтобы поддерживать рН суспензии на постоянном уровне. Поверхность образцов после термообработки составляла ~100 м²/г. Производительность полученных таким образом образцов по формальдегиду повышается до уровня нанесённых катализаторов. Формирование катализатора в реакционной газовой среде - достаточно длительный процесс, сопровождающийся образованием поверхностных углеводородов, часть из которых являются промежуточными активными соединениями, зависящими от составов катализатора и питательной газовой смеси.

Применение метода случайного леса для разработки катализаторов процесса метанирования оксидов углерода

Мотаев К.А.¹, Михайлов Я.А.¹, Азарапин Н.О.¹, Молокеев М.С.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2},
Елышев А.В.¹

1 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

k.a.motaev@utmn.ru

Преобразование CO₂ в метан предлагает привлекательное решение для улавливания и утилизации углерода (CCU) [1]. Улавливая выбросы CO₂ в результате промышленных процессов и преобразуя их в метан, мы можем эффективно сократить чистый выброс CO₂ в атмосферу. Такой подход не только сокращает выбросы парниковых газов, но и способствует развитию экономики замкнутого цикла, превращая CO₂ в ценный ресурс. Более того, производство метана из CO₂ может быть объединено с возобновляемыми источниками энергии, такими как солнечная энергия или энергия ветра, для создания углеродно-нейтрального энергетического цикла [2]. Такая интеграция позволяет нам накапливать избыток возобновляемой энергии в виде метана, который может быть использован в периоды низкой доступности возобновляемых источников энергии, обеспечивая тем самым более надежное и устойчивое энергоснабжение. Область катализа играет решающую роль в различных химических процессах, включая реакции метанирования. Метанирование, процесс синтеза метана, имеет большое значение в таких отраслях, как производство энергии и каталитические нейтрализаторы [3]. Сочетая подходы, основанные на данных, с механистическим пониманием, машинное обучение может произвести революцию в области катализа [4].

Для решения задачи применялся метод random forest, основанный на регрессионных деревьях с сочетанием с ансамблевым методом. Набор данных из 576 экспериментов с 16 характерными параметрами (BET (м²/г), d (мм), Ni (%), Al₂O₃ (%), CeO₂ (%), ZeO₂ (%), Ceol (%), TiO₂ (%), Co (%); SiO₂ (%), YMnO₃ (%); Cr₂O₃ (%), другие (%), T (K), GHSV (L·h⁻¹·g⁻¹), m_{cat} (г)) и 2 параметра свойств (CO₂ (%), CH₄ (%)) были выбраны для анализа. Была выявлена основная корреляция между экспериментальными данными и свойствами. Рассчитанные множественные значения и их отличия от наблюдаемых составили 7.5 %.

Полученная модель позволяет оценить вклад каждого из входных параметров, оказалось T, Ni и SiO₂ могут быть выбраны в качестве наиболее важных параметров для прогнозирования всех свойств. Для верификации модели были проведены эксперименты с катализаторами 10%Ni/TiO₂; b) 15%Ni/Al₂O₃; c) 20%Ni/SiO₂. Наша модель предсказала полученные значения со средней абсолютной ошибкой 7.4, что является достаточно хорошим результатом.

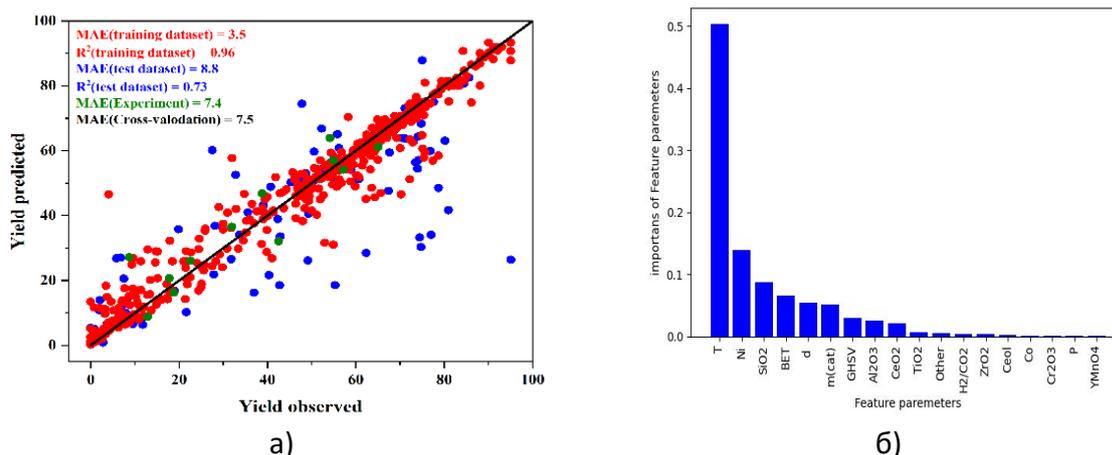


Рисунок 1. Модель машинного обучения методом случайного леса.

а) сопоставление литературных и экспериментальных данных с предсказанными значениям.

б) важность всех параметров. $Yield = CO_2 * H_2$

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

Литература:

- [1] Baena-Moreno F. M. et al. Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances //Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2019. – Т. 41. – №. 12. – С. 1403-1433.
- [2] Zhang Y. Carbon dioxide utilization: A carbon-neutral energy cycle //Nature Reviews Chemistry. – 2017. – Т. 1. – №. 7. – С. 0057.
- [3] Boggula R. R. et al. Methanation potential: Suitable catalyst and optimized process conditions for upgrading biogas to reach gas grid requirements //Biomass and bioenergy. – 2020. – Т. 133. – С. 105447.
- [4] Yang W., Fidelis T. T., Sun W. H. Machine learning in catalysis, from proposal to practicing //ACS omega. – 2019. – Т. 5. – №. 1. – С. 83-88.

Бифункциональные катализаторы конверсии компонентов растительной биомассы

Матвеева В.Г.¹, Никошвили Л.Ж.¹, Манаенков О.В.¹, Лисичкин Д.Р.¹, Григорьев М.Е.¹,
Сараев А.А.², Герасимов Е.Ю.², Каичев В.В.²

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

matveeva@science.tver.ru

Одной из важных проблем, стоящих перед современной химической, фармацевтической и сельскохозяйственной промышленностью, является обеспечение, с одной стороны, роста объемов производства высококачественных продуктов, с другой стороны, сокращение воздействия на окружающую среду [1]. Кроме того, в связи с ростом энергопотребления и серьезными экологическими проблемами в настоящее время большое внимание привлекает повышение качества топлива [2-8]. Оптимальным решением является максимальное вовлечение в технологические процессы возобновляемых ресурсов, в первую очередь, растительной биомассы. Принимая во внимание как углеродно-нейтральную основу, так и концепцию безотходной экономики, в настоящее время является общепризнанным, что каталитическая валоризация возобновляемого и доступного сырья, к которому относится растительная биомасса, в устойчивую энергию, химикаты и материалы является многообещающим подходом [2]. Этанол, глицерин, янтарная, молочная и левулиновая кислоты (ЛК), относящиеся к так называемым «соединениям-платформам», обладают огромным потенциалом для синтеза полимеров и компонентов жидких топлив. Особое место занимают фурановые соединения, такие, как фурфурол (ФФ) и 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), которые могут быть получены в одну стадию из растительных полисахаридов. Также, ценным соединением, получаемым на основе ЛК, является гамма-валеролактон (ГВЛ) – основа создания так называемых «валериановых» топлив.

Процессы трансформации растительных полисахаридов, а также получения ГВЛ и фурановых соединений идут в присутствии гетерогенных катализаторов, которые для обеспечения высокой эффективности должны содержать активные центры различной природы. В рамках данной работы было показано, что бифункциональные системы (катализаторы на основе металлосодержащих частиц, иммобилизованных в порах оксидных носителей; катализаторы на основе моно- и биметаллических частиц металлов (Ru, Pd, Co, Cu), а также магнитных частиц, иммобилизованных в порах сшитых полимеров) могут быть успешно использованы в процессах трансформации растительных полисахаридов, а также таких «соединений-платформ», как ЛК и ФФ.

Было показано, что в случае каталитических систем на основе оксидных носителей важна сила кислотных центров: слишком высокая кислотность, хотя и позволяет заметно ускорить процесс, одновременно с этим приводит к карбонизации поверхности

ЗД-14

катализатора и снижению его активности при повторном использовании. Каталитические системы на основе полимерных носителей, не содержащих функциональных групп, лишены этого недостатка. В этом случае повысить активность катализатора возможно путем внедрения второго металла-модификатора.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-79-00009.

Литература:

- [1] Yang Z. et al. ACS Sustain Chem Eng, **2017**, 5, 4179-4187.
- [2] Li T. et al. Fuel, **2020**, 272, 117717-117725.
- [3] Zhang H. et al. Renew Sustain Energy Rev, **2019**, 114, 109296.
- [4] Hu L. et al. Renew Sustain Energy Rev, **2017**, 74, 230-257.
- [5] Sudarsanam P. et al. Chem Soc Rev, **2018**, 47, 8349-8402.
- [6] Sabyrov K. et al. J Am Chem Soc, **2017**, 139, 12382-12385.
- [7] Zhang Y. et al. Fuel, **2018**, 226, 204-212.
- [8] Chen H. et al. Catal Sci Technol, **2019**, 9, 4135-4145.

Каталитические пленки на основе сплава Pd-Ag для селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола: влияние состава и структуры наночастиц

Охлопкова Л.Б., Хайрулин С.Р.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

mila65@catalysis.ru

Получение нанесенных одноатомного катализаторов (SAC) и/или моноатомного сплава (SAA) с максимальной атомной эффективностью является одним из способов революционизировать гетерогенный катализ, чтобы обеспечить преобразование желаемых продуктов с высокой селективностью и одновременно увеличить эффективность использования металлов. Когда атомы металла осаждаются на поверхность другого металла, они могут оказаться связанными в поверхностном слое металла-хозяина, изолированно друг от друга. Биметаллическая композиция Pd-Ag является эффективным катализатором селективного гидрирования алкинов [1]. В настоящее время влияние структуры Pd-Ag наночастиц на каталитические характеристики этой системы в жидкофазном гидрировании алкинолов, которое является стадией производства синтетических витаминов А, Е и К, исследовано недостаточно. Методами управления составом активных центров в сплавных биметаллических катализаторах является выбор правильного соотношения компонентов и структуры (ядро-оболочка) Pd-Ag наночастиц. В настоящей работе исследовано влияние состава и структуры наночастиц Pd-Ag, синтезированных полиольным методом, на физико-химические свойства (фазовый состав и размер наночастиц) и каталитические параметры активность/ селективность/ стабильность в селективном гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола в микрокапиллярном реакторе.

Полиольным методом была получена серия моно- Pd и биметаллических Pd_xAg_{1-x} наночастиц при варьировании состава ($x = 0.33, 0.5, 0.67, 0.9$) и структуры наночастиц Pd_{0.33}Ag_{0.67} (Pd ядро-Ag оболочка, Pd-Ag твердый раствор, Ag ядро-Pd оболочка и Pd ядро-Ag-Pd оболочка). Средний размер частиц находился в диапазоне от 5 до 43 нм. Низко дисперсные частицы были получены для структуры Ag ядро-Pd оболочка, для структуры Pd ядро-Ag-Pd-оболочка наблюдается тенденция к образованию более дисперсных частиц (14 нм). Для исследования активности образцов в микрокапиллярном реакторе коллоиды Pd_{1-x}Ag_x были внедрены в золь TiO₂ и нанесены на внутреннюю поверхность кварцевого микрокапилляра. Добавление серебра улучшало селективность алкенола при изменении от $0.1 \leq x \leq 0.5$, но снижало активность и селективность катализатора при соотношении $x = 0.33$ и для структуры Pd ядро-Ag оболочка в результате уменьшения поверхностной концентрации активного компонента (Pd). Для биметаллической пленки Pd₃₃Ag₆₇/TiO₂ со структурой Pd ядро-Ag-Pd оболочка показано увеличение производительности в 10 раз по сравнению со структурой

ЗД-15

Pd-ядро-Ag оболочка. Оптимизированное каталитическое покрытие $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{TiO}_2$ продемонстрировало высокую селективность (98% при 99% конверсии) и стабильность при длительных испытаниях в течение 112 часов (Рис. 1).

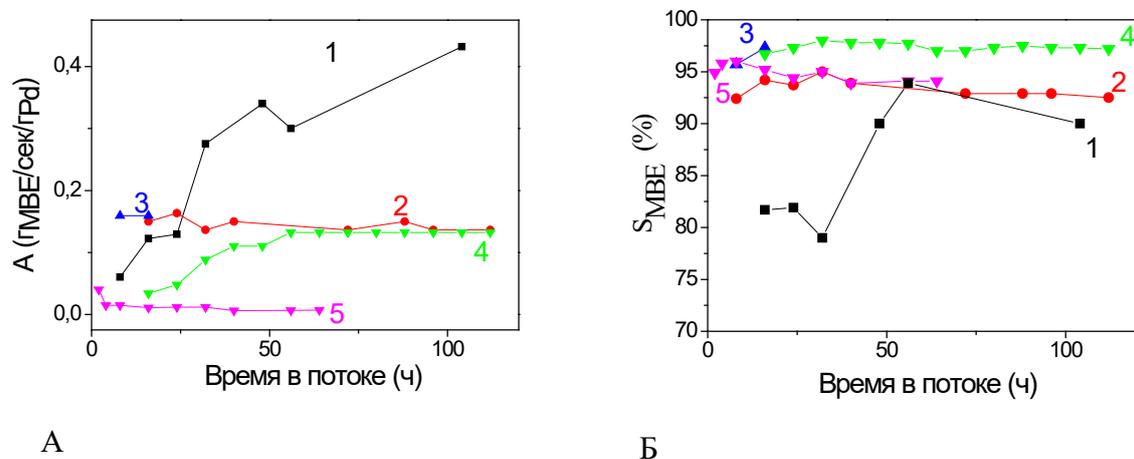


Рисунок 1. (А) Активность и (Б) МВЕ селективность от времени в потоке. Pd/TiO_2 (1), $\text{Pd}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}/\text{TiO}_2$ (2), $\text{Pd}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}/\text{TiO}_2$ (3), $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}/\text{TiO}_2$ (4), $\text{Pd}_{0.33}\text{Ag}_{0.67}/\text{TiO}_2$

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература:

[1] N.S. Smirnova, P. V. Markov, G.N. Baeva, A. V. Rassolov, I.S. Mashkovsky, A. V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, M.A. Panafidin, Y. V. Zubavichus, V.I. Bukhtiyarov, A.Y. Stakheev, *CMendeleev Commun.* 29 (2019) 547–549.

Перспективные катализаторы гидроизомеризации *n*-алканов

Баулин О.А., Аглиуллин М.Р., Раскильдина Г.З., Ахметов А.Ф.
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
maratradikovich@mail.ru

Для гидроизомеризации высших *n*-парафинов в качестве катализаторов широко используются магний-алюмофосфаты [1-3]. Для повышения каталитической активности магний-алюмофосфатных катализаторов MAPO-11 и подавления побочных процессов крекинга и уплотнения мы модифицировали технологию их приготовления. Магний-алюмофосфатные гели получали последовательным смешением алкоксидов алюминия, ортофосфорной кислоты, $MgCl_2$ и смеси диалкил- и диизоалкиламинов. В широком диапазоне варьировалось молярное соотношение реагентов, температура и продолжительность перемешивания реакционной массы.

Кристаллизацию полученных гелей проводили в течение 1-4-х суток при температуре 140-200°C. Финальные образцы MAPO-11 после промывания водой до pH 6,5-7, сушили при 100°C 12-18 часов. По этой технологии были получены образцы с соотношением MgO/Al_2O_3 0,1-0,3 с размерами кристаллов 3-10 мкм, объемом микропор 0,003-0,008 см³/г и суммарной концентрацией сильных кислотных центров более 500 мкмоль/г. Полученные образцы MAPO-11 обеспечивали количественную конверсию *n*-додекана при 320-350°C с селективностью образования изо-алканов более 90%. Основными изомерами при этом являлись 3- и 4-метилундеканы. Каталитическая гидроизомеризация дизельных фракций в этих условиях позволила на 10-15°C снизить температуру кристаллизации.

В целом, магний-алюмофосфатные молекулярные сита MAPO-11 с кристаллами 500 нм и более могут быть успешно использованы в процессах гидроизомеризации *n*-парафинов.

Литература:

- [1] Hartmann M., Elangovan S.P. // *Advances in Nanoporous Materials*. 2010. Vol. 1. P. 237-312.
- [2] S.P. Elangovan, Martin Hartmann. // *Journal of Catalysis*. 2003. Vol. 217. P. 388-395.
- [3] Xiaomei Yang, Huaijun Ma, Zhusheng Xu, Yunpeng Xu, Zhijian Tian, Liwu Li. // *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8. P. 1232-1238.

ЗД-17

О движении включения в жидкой среде

Сенницкий В.Л.

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

Одним из перспективных направлений в механике жидкости является направление, характеризующееся исследованиями динамики гидромеханических систем при периодических воздействиях. К настоящему времени в данном направлении получен ряд нетривиальных результатов, в том числе, обнаружены новые гидромеханические эффекты (см., например, [1–5] и представленную там литературу). Полученные результаты, в частности, обладают прикладным содержанием и могут использоваться в исследованиях, связанных с тонкой химией, биологией, космической технологией [6].

Данная работа посвящена математическому моделированию динамики гидромеханической системы, состоящей из жидкости и находящегося в ней включения.

Твердое тело, включение (шар) ξ движется в неограниченной извне идеальной несжимаемой жидкости. В начальный момент времени t , при $t = 0$, жидкость и тело ξ покоятся относительно инерциальной прямоугольной системы координат x, y, z . При $t > 0$ радиус A тела ξ и скорость V_∞ жидкости на бесконечности периодически с периодом T изменяются со временем. Имеется постоянное поле силы тяжести. Центр масс тела ξ совпадает с его центром. Течение жидкости является потенциальным [7].

Задачу о движении тела ξ в жидкости составляют уравнение движения центра масс (центра) тела ξ , уравнение неразрывности, интеграл Коши–Лагранжа, граничные и начальные условия

$$m \frac{d^2 \mathbf{S}}{dt^2} = \mathbf{F} + m\mathbf{g}; \quad (1)$$

$$\Delta \Phi = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2} (\nabla \Phi)^2 + \frac{P}{\rho_f} + gy = I \quad \text{в } \Omega; \quad (2)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \Phi = \mathbf{n} \cdot \frac{d\mathbf{S}}{dt} + \frac{dA}{dt} \quad \text{на } \Gamma, \quad \nabla \Phi \rightarrow \mathbf{V}_\infty \quad \text{при } r \rightarrow \infty, \quad \mathbf{S} = 0, \quad (3)$$
$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = 0 \quad \text{при } t = 0.$$

Здесь \mathbf{S} – радиус-вектор центра тела ξ ; \mathbf{F} – сила, действующая на тело ξ со стороны жидкости; m – масса тела ξ ; Γ – граница тела ξ ; \mathbf{n} – единичный вектор внешней нормали

3Д-17

к Г; Ω – область, занимаемая жидкостью; ϕ и ρ_f – потенциал скорости и плотность жидкости; P – давление в жидкости; l – функция t ; $\mathbf{r} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$; $A = A_0 [1 + \varepsilon(1 - \cos(2\pi t/T))]$ ($\varepsilon > 0$ – параметр; $A_0 > 0$ – постоянная); $V_\infty = V_\infty e_y = W \sin(2\pi t/T) e_y$ (W – постоянная; $e_y = \{0, 1, 0\}$); $\mathbf{g} = -g e_y = -\varepsilon g' e_y$ – ускорение свободного падения ($g' > 0$ – постоянная). Задача (1) – (3) имеет (точное) решение

$$\Phi = -A^2 \frac{dA/dt}{R} + \left[V_\infty + \frac{1}{2} \left(V_\infty - \frac{dY}{dt} \right) \frac{A^3}{R^3} \right] (y - Y); \quad (4)$$

$$\mathbf{S} = Y \mathbf{e}_y = \left\{ \int_0^t \left\{ \frac{1}{(\rho_f + 2\rho_i)A^3} \int_0^{t''} A^2 \left[3\rho_f \frac{d(AV_\infty)}{dt'} + 2(\rho_f - \rho_i)gA \right] dt' \right\} dt'' \right\} \mathbf{e}_y,$$

где $R = \sqrt{x^2 + (y - Y)^2 + z^2}$; $\rho_i = m / ((4\pi/3)A^3)$ – плотность включения (тела) ξ .

Из (4), в частности, следует, что (на фоне колебаний) включение, невозмущенная плотность которого меньше, чем плотность жидкости, может не всплывать, а тонуть; включение, невозмущенная плотность которого больше, чем плотность жидкости, может не тонуть, а всплывать; включение, невозмущенная плотности которого отлична от плотности жидкости, может не всплывать и не тонуть – (на фоне колебаний) быть неподвижным.

Для $m = 0$ тело ξ может рассматриваться как модельный пульсирующий газовый пузырек. Согласно (4) движение пузырька определяется формулой

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \left\{ \frac{1}{A^3} \int_0^t A^2 \left[3 \frac{d(AV_\infty)}{dt'} + 2gA \right] dt' \right\} \mathbf{e}_y. \quad (5)$$

Из (5), в частности, следует, что (на фоне колебаний) пузырек может всплывать быстрее, всплывать медленнее, чем в отсутствие периодических воздействий; может не всплывать, а тонуть; может не всплывать и не тонуть – (на фоне колебаний) быть неподвижным.

Рассмотрение, аналогичное представленному выше, показывает, что для $V_\infty = \{V_{\infty x}, V_{\infty y}, V_{\infty z}\}$ пузырек может двигаться в любом заданном направлении. В частности, пузырек может перемещаться горизонтально.

Существенным моментом в постановке задачи (1) – (3) является то, что воздействия на гидромеханическую систему, периодические по времени изменения, происходящие в системе (периодические изменения радиуса включения, скорости жидкости на

ЗД-17

бесконечности), обуславливающие необычную динамику свободных частей гидромеханической системы (частей системы, движение которых не задано) характеризуются отсутствием выделенного направления в пространстве. Обнаруженные эффекты непосредственно связаны со следующим принципом среднего движения: основополагающей причиной того, что не имеющими выделенного направления в пространстве периодическими по времени воздействиями на гидромеханическую систему порождается среднее по времени движение свободных частей системы, является возможность совершения свободными частями системы движения в различных направлениях в пространстве в неодинаковых условиях (см. также [1]).

Результаты данной работы и предшествующих работ в представленном научном направлении (см. [1, 5]), в частности, свидетельствуют о том, что не имеющие выделенного направления в пространстве периодические по времени воздействия на гидромеханические системы способны приводить к качественным изменениям в динамике систем, что может быть использовано с прикладными целями, например, для замедления и ускорения всплывания и оседания включений, разделения, доставки и удаления включений в жидкости.

Литература:

- [1] Сенницкий В.Л. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 8, ч. 1. С. 28-33.
- [2] Сенницкий В.Л. // Сибирский журнал индустриальной математики. 2017. Т. 20, № 2. С. 93-97.
- [3] Сенницкий В.Л. // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28, №3. С. 373-377.
- [4] Сенницкий В.Л. // Сибирские электронные математические известия. 2022. Т. 19. С. 241–247.
- [5] Сенницкий В.Л. // Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика. 2024. Т. 32, № 2. С. 197-208.
- [6] Космическое материаловедение. Введение в научные основы космической технологии. Под ред. Б. Фойербахера, Г. Хамахера, Р. Наумана. М.: Мир, 1989. 480 с.
- [7] Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. Ч. 1. М: ГИФ-МЛ, 1963. 584 с.

Ni-содержащий стекловолоконный катализатор для процесса гидрогенолиза пропана: взаимосвязь активности катализатора и условий его приготовления

Сибая Мохамд¹, Харитонцев В.Б.¹, Михайлов Я.А.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹

1 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

m.sibaa@utmn.ru

Повышение эффективности глубокой переработки углеводородного сырья и снижение зависимости от импортной продукции, развития импортозамещения и разработки собственного оборудования и технологий является высоко актуальной научной и практической задачей в сфере расширения использования сырьевых ресурсов РФ [1]. Месторождения углеводородов не всегда обладают нужной инфраструктурой для их транспортировки и дальнейшей переработки. Одним из перспективных решений данной проблемы является переработка углеводородов (УВ), а частности газового конденсата (ГК) с применением процесса гидрогенолиза (ГЗ). Продуктами гидрогенолиза ГК являются легкие парафины, в первую очередь метан, который далее может транспортироваться на переработку вместе с основным потоком добываемого природного газа. Гидрогенолиз УВ представляет собой структурно-чувствительную реакцию, для которой скорости зависит от многих параметров, в том числе от природы активного компонента, размера кристаллов, дисперсности [2].

В данной работе показано влияние температуры восстановления никеля в катализаторах СВК на его активность в процессе ГЗ пропана.

Образцы Ni/СВК с массовым содержанием никеля 10 масс. % приготовлены методом поверхностного термосинтеза (ПТ) [3]. В качестве источника никеля использовался его нитрат. В качестве носителя использовалась стеклоткань (КТ-11-ТО), модифицированная слоем вторичного носителя на основе золя SiO₂. В качестве источника УВ для процесса ГЗ применялась газовая смесь N₂/C₃H₈ с содержанием C₃H₈ равным 3%. Условия проведения эксперимента: атмосферное давление; диапазон исследуемых температур 25 – 450°C; соотношения потоков газов N₂/C₃H₈: 10/1; общий расход смеси – 45,5 мл/мин. Масса используемого катализатора – 0,2 г. Предварительно катализаторы восстанавливались в потоке H₂ (150 мл/мин, 5 ч) при различных температурах (табл. 1).

Таблица 1

Образец	1	2	3	4
Температура восстановления, °С	300	400	500	600

Для сравнения каталитических свойств полученных катализаторов использован промышленный катализатор (ПК) (16%Ni/Al₂O₃), восстановленный при 400°C (рис.1, № 5).

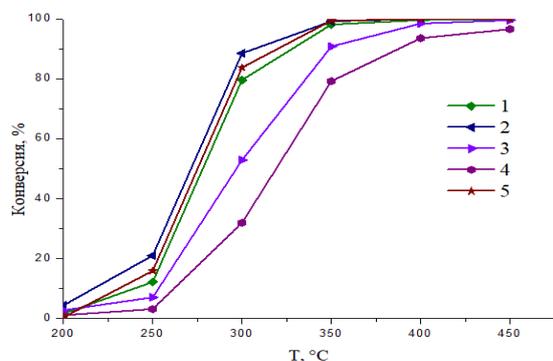


Рисунок 1 – Температурная зависимость конверсии пропана для различных катализаторов.

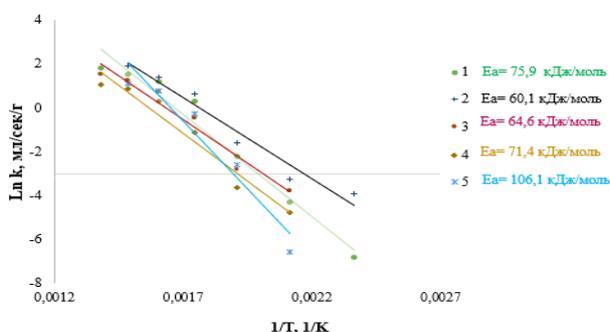


Рисунок 2 - Логарифмическая зависимость удельной кинетической константы скорости ГЗ C₃H₈ от 1/T.

На рисунке 1 представлена зависимость конверсии C₃H₈ от температуры для различных температурных условий восстановления катализаторов. Наибольшая активность, а также селективность образования CH₄ в процессе ГЗ C₃H₈ наблюдается на катализаторе, восстановленном при 400°C, в дополнение, он более активен, чем ПК. Промышленный катализатор демонстрирует более высокую каталитическую активность, чем образцы, восстановленные при остальных температурах, однако, с увлечением температуры разница в активности нивелируется, при этом содержание никеля в ПК в 1,5 раза больше, чем Ni/CVK.

Удельная активность никеля во всех СВК заметно выше удельная активности ПК. Наименьшая энергия активации наблюдается для образца, восстановленного при 400°C и составляет 60,1 кДж/моль, а наибольшая – для традиционного ПК равная 106,1 кДж/моль (рис.2.).

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–73–10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>

Литература:

- [1] Итоги работы Минэнерго России и основные результаты функционирования топливно-энергетического комплекса в 2020 году. Задачи на 2021 год и среднесрочную перспективу. Апрель 2021. 70 с.
- [2] Flaherty, David W., and Enrique Iglesia. // Journal of the American Chemical Society. 2013. 135.49. P. 18586–18599.
- [3] А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.

**Олигомеризация и ароматизация газов каталитического крекинга НПЗ
им. Гейдара Алиева на модифицированном промышленном
катализаторе КН-4**

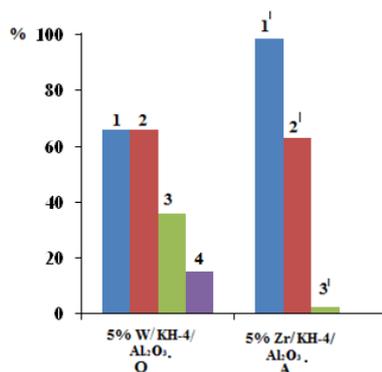
Агаева С.Б., Абасов С.И., Тагиева Ш.Ф., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф.,
Керимова-Джафарова У.Н., Бабаева Ф.А.

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
Баку, Азербайджан
tshaxla@mail.ru*

Получение желаемых продуктов для нефтехимии связано с модифицированием катализаторов и доминантный фактор при этом определяется природой и концентрацией модификатора. И в настоящее время утилизация газов, отходящих с установок каталитического крекинга НПЗ, отвечающая экологическим требованиям - предмет исследований в научной литературе [1-2]. Получение ароматических углеводородов, в частности, бензола, толуола и ксилола – исходных продуктов в промышленности основного органического синтеза - одно из направлений переработки вышеуказанного сырья. Учитывая сложность гидротермального синтеза высокомолекулярных цеолитов, на которых проводится процесс ароматизации и перспективу использования промышленных катализаторов, нами была показана возможность применения промышленного катализатора крекинга КН-4, модифицированного различными металлами, в процессе дегидроцикло-олигомеризации (ДГЦО) газов каталитического крекинга. Учитывая повышенное внимание исследователей [3] к гетерогенному процессу олигомеризации легких алкенов, как перспективному методу синтеза экологически безвредных высокооктановых компонентов моторных топлив, при достаточном наличии их в газах каталитического крекинга, представляло интерес исследовать синтезированные катализаторы в процессе олигомеризации. Настоящее исследование посвящено синтезу катализаторов на основе промышленного катализатора крекинга КН-4, модифицированного металлами Zr и W и исследованию их каталитических свойств в процессе ДГЦО и гетерогенной олигомеризации газов каталитического крекинга НПЗ им. Гейдар Алиева состава, % масс. (C₁-0,39; C₂-5,47; C₃-6,91; C₄-85,2; C₅-2,02) на лабораторной установке при p=0,1МПа при температурах 180-550⁰С, V_{об.ск} =125-500ч⁻¹ в течении 1-5 часов. В процессе ароматизации исследованы и индивидуальные компоненты - пропан, пропан - пропановая смесь и н-бутан. В качестве исходного носителя для приготовления катализаторов использован промышленный катализатор каталитического крекинга КН-4 (Новосибирский завод химконцентратов, партия 044 КН-12. Модифицирование металлами Zr,W проводили методом ионообменной пропитки водными солями Zr(NO₃)₂·2H₂O и вольфрама (NH₄)₄W₅O₁₇·2,5H₂O формованием гидрогеля оксида алюминия, сушкой 4 часа при 80⁰С и 110⁰С и прокаливанием при 350⁰С (2ч) и 550⁰С (4ч). Синтезированы катализаторы-5%Zr, 70%

ЗД-19

KN-4; 5%W, 70% KN-4; все образцы содержали 25% Al₂O₃, а также моно и биметаллические катализаторы с различными концентрациями и сочетаниями цинка, циркония, вольфрама. Анализ исходного сырья, полученного жидкого продукта, проводился на хроматографе Auto System XL фирмы Perkin Elmer. Практически все компоненты исходного сырья претерпели превращение на катализаторе 5%W, 70% KN-4/Al₂O₃ и конверсия всего компонентного состава сырья на 5%W/KN-4/Al₂O₃ при олигомеризации составила 76.3%. На катализаторе 5%W/KN-4/Al₂O₃ при температуре 220°C, V_{об.ск} = 500 час⁻¹, τ = 1 час конверсия по фракции ΣC₄ составляет 65,3 % при селективности по фр.ΣC₅-C₆-65,3%, фр. ΣC₇-35,8%, фр.ΣC₈-12.4 %, (рис).



O – олигомеризация

A – ароматизация

1-конверсия по фракции ΣC₄, % масс.

2-селективность по ΣC₅-C₆, %

3-селективность по ΣC₇, %

4-селективность по ΣC₈, %

1'-конверсия пропана, % масс.

2'-селективность по ΣБТК, %

3'-кокс, %

Рис. Сравнительные каталитические данные процесса олигомеризации и ароматизации на синтезированных образцах.

С увеличением температуры процесса до 320°C в составе олигомеризата наблюдали образование ароматических углеводородов, подтвержденное ИКС исследованиями. При ДГЦО пропана на катализаторе 5%Zr/KN-4/Al₂O₃ при 530 °C, V_{об.ск} = 500 час⁻¹ конверсия составила 98.6 % при селективности по сумме ароматических углеводородов – БТК - 62.8 %, содержание кокса - 2.4 %. При этом, в составе БТК выход, %масс. (бензола - 62.8, толуола - 32.5, Σксилолов - 4.7). При использовании в качестве сырья газов каталитического крекинга выход ΣАрУ составляет 46.8 масс. % при селективности 58.7%.

Литература:

- [1] Vosmerikov A.A., Vosmerikov L.N., Vosmerikova Ya.E. // Kinetics and catalysts. 2022, .63, No.4, p.422-430
 [2] Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б., Абасов С.И. // Нефтехимия, 2017, Т.47, №3, с.181-185
 [3] Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. // Катализ в промышленности, т. 16, № 4, 2016.

Циглеровские системы гидрирования

Титова Ю.Ю.¹, Шмидт Ф.К.²

1 – Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

2 – Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

ytitova60@gmail.com

Словосочетание «циглеровские каталитические системы» или «катализаторы Циглера-Натта», как правило ассоциируются с процессами полимеризации альфа-олефинов (этилена, пропилена, гексена-1 и т.д.). И отчасти это справедливо, поскольку именно на циглеровских системах в промышленности получают различные виды поли(альфа-олефинов) в том числе и изотактических. С другой стороны, в связи с многокомпонентностью состава и возможностью формирования каталитически активных центров разной природы (в зависимости от условий) данные системы могут активировать сразу нескольких типов связи. В том числе и способствовать осуществлению процессов гидрирования ненасыщенных соединений разной природы, а именно, структур, содержащих двойную и тройную связи, ароматические кольца, нитро- и карбонильную группы [1]. Но к сожалению, общеизвестно, что гидрогенизационные циглеровские системы отличаются значительной невоспроизводимостью результатов даже в пределах одной научной группы [2]. Именно данный факт осложнил внедрение циглеровских систем гидрирования в промышленности. Исключая немногочисленные примеры гидрирования сополимеров стирола с бутадиеном и других близких по природе химических процессов [3]

В докладе раскрываются причины плохой воспроизводимости количественных параметров (TOF и TON) гидрогенизационных циглеровских систем, подробности формирования *in situ* и функционирования воспроизводимых каталитически активных центров гидрирования ненасыщенных соединений на примере нескольких модельных многокомпонентных систем [4-7]. Обсуждаются первоочередные вопросы развития данной области гетерогенного катализа.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Байкальскому аналитическому центру коллективного пользования СО РАН (Иркутск), а также Байкальскому нанотехнологическому центру (Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск).

Литература:

- [1] Alley W.M., Hamdemir I.K., Johnson K.A., Finke R.G. // J. Mol. Catal. A Chem. 2010. V. 315. P. 1-27.
- [2] Titova Y.Y., Schmidt F.K. // New J. Chem. 2021. V. 45.P. 4525-4533.
- [3] Mcmanus N.T., Rempel G.L. // J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev. 1995. V. 35. P. 239–285.
- [4] Titova Y.Y., Schmidt F.K. // Appl. Catal. A Gen. 2017. V. 547. P.105–114.
- [5] Titova Y.Y., Sukhov B.G., Schmidt F.K. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 925. 121485.
- [6] Titova Y.Y., Zinchenko S.V., Schmidt F.K. // Mol. Catal. 2023. V. 547. 113336.
- [7] Titova Y.Y. // Catalysts. 2023. V. 13. 653.

Оптимизация процесса экстракции биологически активных веществ из кожуры граната

Холов Ш.Ё.², Зияева С.Ф.¹, Хакимов Ф.Х.¹, Хуршед Ш.², Мухидинов З.К.²

1 – Самаркандский государственный университет, Самарканд, Республика Узбекистан

2 – Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан
sh.kholov88@gmail.com

Высокие антиоксидантные свойства граната сделали его предметом многих медицинских исследований [1-4]. Были установлены его антибактериальная, противовоспалительная, противовирусная и антиканцерогенная активности, продемонстрировано благотворное влияние гранатового сока на здоровье сердечно-сосудистой системы [3] и лечение ожирения [4].

Для оптимизации параметров процесса флэш экстракции БАВ - полисахаридов и полифенольных соединений (ПФС), были разработаны экспериментальные схемы с использованием методологии расчёта на основе поверхности отклика Бокса-Бенкена (ПОББ), а полученные результаты были проанализированы и оптимизированы с использованием метода поверхности отклика с уровнем достоверности 95% с помощью программном обеспечении пробной версии Origin Pro 7 Trial.

Была построена матрица дизайна, состоящая из 11-27 экспериментальных прогонов. Поведение системы объяснялось следующим квадратным уравнением:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=0}^4 \beta_i X_i + \sum_{j=0}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^4 \beta_{ij} X_i X_j, \quad (4)$$

где Y — зависимая переменная, b_0 — константа, b_i — коэффициенты регрессии, рассчитанные по наблюдаемым экспериментальным значениям Y; X_i — закодированные уровни независимых переменных. Члены $X_i X_j$ и X_i^2 представляют взаимодействие и квадратичные члены соответственно.

Выход продуктов гидролиза определяли следующими выражениями:

$$\text{ПП (\%)} = (M/M_0) \times 100 \quad (1)$$

m (г) масса сухого полисахарида (пектина); m_0 (г) масса сухого КГ.

$$\text{ЭКГ (\%)} = (m/m_0) \times 100 \quad (2)$$

m (г) сухой массы экстрагируемых веществ (ЭВ) КГ (концентрат содержащий 70% ПФС, табл.3); m_0 (г) масса сухого КГ.

Экспериментальные данные экспериментов модели ПОББ были проанализированы с помощью алгоритма RSM.

Математический модел оптимизации процесса получения СВ, ответственный за содержание ПФС имеет следующий вид:

$$Z = z_0 + ax + by + cx^2 + dy^2 + fxy \quad (3)$$

ЗД-21

и представлен в виде 3D графики зависимости выхода ЭВ от времени экстракции и соотношению твёрдой и жидкой фазы в соответствии с ПОББ модели.

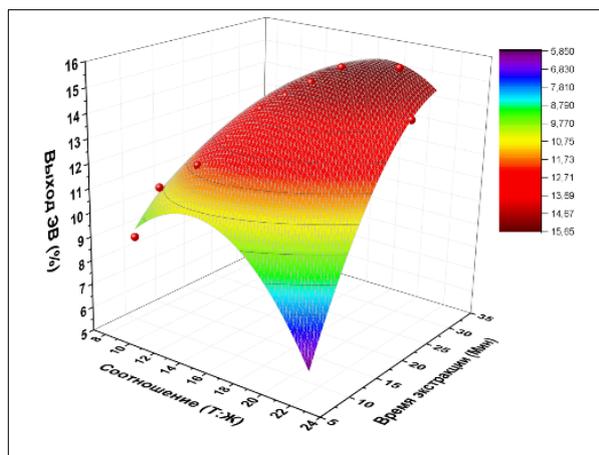


Рис. 3D графики зависимости выхода ЭВ от время экстракции и соотношению твёрдой и жидкой фазы в соответствии с ПОББ

Как видно при оптимизации параметров экстракции для исследуемого сорта КГК, при постоянной температуре 120°C выход значительно увеличивалась до того, как соотношение Ж:Т и времени экстракции достигали 18:1 и 25 минут соответственно. Выход ЭВ также медленно увеличивается с увеличением времени экстракции до 30 мин, а затем медленно снижается после этой точки. Результаты анализа показывают, что когда соотношение Ж:Т и время экстракции были на уровне 1:15, извлечение продуктов явно увеличивалось с добавлением времени экстракции от 15 до 25 мин.

Таким образом, влияние условий процесса на гидротермальную экстракцию пектина и ПФС из КГК было схожим с данными литературы по экстракции данных БАВ, более того применение ПОББ модели позволило достичь оптимального выхода пектина и ПФС при одновременном проведение процесса экстракции флэш методом при температуре 120 °С, соотношение Ж:Т 20:1 и времени экстракции 20 мин.

Литература:

- [1] Rahimi V. B., Ghadiri M., Ramezani M., Askari V.R. Antiinflammatory and anti-cancer activities of pomegranate and its constituent, ellagic acid: Evidence from cellular, animal, and clinical studies, *Phytother. Res.* 2020. - 34 (4). – P. 685–720, <https://doi.org/10.1002/ptr.6565>.
- [2] Melgarejo-Sánchez P., Núñez-Gómez D., Martínez-Nicolás J.J., Hernández F., Legua P. and Melgarejo P. Melgarejo-Sánchez et al. Pomegranate variety and pomegranate plant part, relevance from bioactive point of view: a review *Bioresour. Bioprocess.* 2021. –Vol.8, no.2.
- [3] Vlachojannis, C., Erne, P., Schoenenberger, A. W., & Chrubasik-Hausmann, S. A critical evaluation of the clinical evidence for pomegranate preparations in the prevention and treatment of cardiovascular diseases. *Phytotherapy Research.* 2015. – 29. – P. 501–508.
- [4] Al-Muammar, M. N., & Khan, F. Obesity: The preventive role of the pomegranate (*Punica granatum*). *Nutrition.* 2012. Vol. 28. – P. 595–604.

Кинетические характеристики Со-углеродного катализатора для селективного гидрирования диоксида углерода

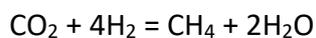
Чемакина И.С.¹, Иванцов М.И.², Елышев А.В.¹

1 – Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

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

i.s.chemakina@utmn.ru

Острая необходимость снижения углеродного следа и разработке экологически чистых технологий преобразования энергии подталкивают исследователей к поиску альтернативных источников топлива взамен ископаемому. Перспективной технологией в данном направлении является производство синтетического метана (CH₄) из диоксида углерода (CO₂) в соответствии с реакцией Сабатье [1]:



Исследование кинетики процесса селективного гидрирования диоксида углерода является сложной задачей, поскольку точный механизм реакции до сих пор остаётся неизвестным. Предложено множество путей следования реакции, однако множество споров вызывает то, как именно активируется диоксид углерода [2]. Целью данной работы является вычисление кажущейся энергии активации в реакции селективного гидрирования диоксида углерода в присутствии кобальтового катализатора на основе углеродсодержащей подложки – микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), сформированного методом гидротермального синтеза (ГТС), – для изучения кинетики процесса.

Метод ГТС заключался в обработке в автоклаве носителя субкритической водой при 230°C в инертной атмосфере для дополнительной функционализации углеродного скелета. При таком методе синтеза активная каталитическая фаза возникает за счёт использования раствора нитрата кобальта в качестве источника субкритической воды. Образец был охарактеризован рядом физико-химических методов – рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-Фурье спектроскопия. Реакцию селективного гидрирования CO₂ проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора в диапазоне 270-390°C при атмосферном давлении и нагрузке по сырью 5000 ч⁻¹.

Для лучшего понимания кинетики процесса селективного гидрирования диоксида углерода в присутствии Со-углеродного катализатора на основе МКЦ в соответствии с уравнением Аррениуса были определены кажущиеся энергии активации (E_a) для реакции метанирования CO₂. В частности, были построены зависимости скорости образования CH₄ и побочного продукта CO от температуры реакции (Рис. 1). Полученные значения E_a составили 120 кДж/моль для CH₄ и 63 кДж/моль для CO, соответственно.

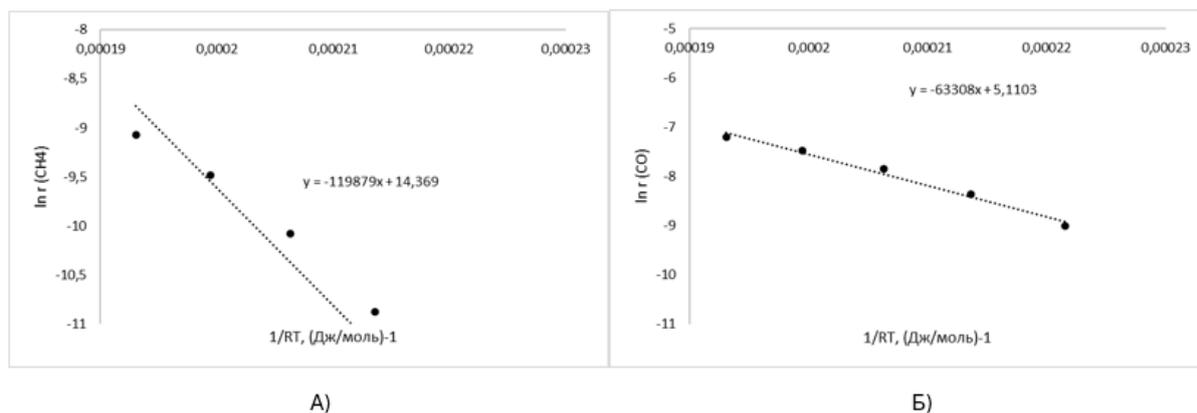


Рисунок 1. Аррениусовская зависимость скорости образования продуктов от температуры реакции при селективном гидрировании диоксида углерода: А) метана; Б) монооксида углерода.

Таким образом, значение E_a образования монооксида углерода превосходит значение E_a образования метана в 2 раза. Данное наблюдение может свидетельствовать о том, что механизм селективного гидрирования диоксида углерода включает в себя промежуточную стадию образования монооксида углерода.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно–Сибирского межрегионального научно–образовательного центра № 89–ДОН (З) и в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

- [1] Tommasi M. et al. Advancements in CO₂ methanation: A comprehensive review of catalysis, reactor design and process optimization // Chemical Engineering Research and Design. 2024. Vol. 201. P. 457–482.
- [2] Cañada-Barcala A. et al. Synthetic natural gas production through biogas methanation using a sorption-enhanced reaction process // Sep Purif Technol. Elsevier, 2024. Vol. 331. P. 125714.
- [3] Ahmad K.N. et al. Rare earth metal doped nickel catalysts supported on exfoliated graphitic carbon nitride for highly selective CO and CO₂ methanation // Appl Surf Sci. 2022. Vol. 571. P. 151321.

Катализаторы на основе Fe/Co сложных перовскитных оксидов в реакциях гидрирования оксидов углерода

Ахмина П.В., Бородина Е.М., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.,
Чередниченко А.Г.
*Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы,
Москва, Россия
sheshko-tf@rudn.ru*

Каталитическое гидрирование смеси оксидов углерода является весьма перспективным процессом, так как позволяет решать задачу утилизации CO₂ и его перевод в промышленно важные продукты. Легкие олефины являются одними из основных продуктов нефтехимии. В настоящее время мировое производство этой продукции оценивается в 185 млн тонн [1], а мировое производство пропилена уже превышает 100 млн тонн в год [2]. Постоянный рост спроса на легкие олефины во многом определяется увеличением потребления полиэтилена и полипропилена и расширением их технологических применений. Для решения этой проблемы необходимо создание целого ряда эффективных каталитических технологий получения легких олефинов из доступного сырья. В данной работе представлено исследование свойств катализаторов на основе сложных оксидов GdFe_{1-x}Co_xO₃. Эти системы интересны тем, что из-за лёгкости перехода Me³⁺ ↔ Me²⁺ с поглощением или высвобождением кислорода, а также благодаря увеличению кислородной ёмкости и термической устойчивости систем они являются активными в различных окислительно-восстановительных каталитических процессах.

Сложные оксиды перовскитового типа GdFe_{1-x}Co_xO₃ (x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0) были получены золь-гель методом и изучены в качестве катализаторов получения этилена и пропилена путем гидрирования оксидов углерода. Синтезированные образцы сложных оксидов были охарактеризованы методами РФА, РФЭС, ИК, БЭТ, ДСК и ТГА. Исследовано влияние замещения железа кобальтом на физико-химические и каталитические свойства процесса. Установлено, что металлы в образцах находятся в гетеровалентном состоянии Fe²⁺/Fe³⁺ и Co²⁺/Co³⁺, которое компенсируется кислородными вакансиями. Частичное замещение железа на кобальт в GdFe_{1-x}Co_xO₃ (0,5 < x < 1) и уменьшение доли Co²⁺ в образцах приводит к увеличению конверсии CO. А образец GdFe_{0,8}Co_{0,2}O₃ с максимальным отношением Co²⁺/∑Coⁿ⁺ и минимальным отношением Fe²⁺/∑Feⁿ⁺ оказался наиболее селективным по отношению к этилену. Было высказано предположение, что именно Co³⁺ и Fe³⁺ являются активными центрами, а присутствие Co²⁺ несколько усложняет процесс и смещает его в сторону образования олефинов.

ЗД-23

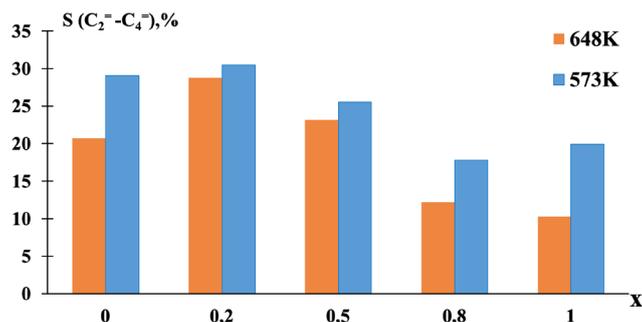


Рис. 1. Селективность по лёгким олефинам на $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0$).

Также установлено, что варьирование состава сложных оксидов $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ приводит к изменению энергии связи кислород-металл в Gd-O-Me, соотношения металлов в различных степенях окисления, количества поверхностного и решеточного кислорода, что находит отражение в адсорбционных и каталитических характеристиках сложных оксидов и изменении количественного соотношения олефинов/парафинов в процессах гидрирования оксидов углерода.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-29-00341, <https://rscf.ru/project/24-29-00341>

Литература:

- [1] Brussino, P.; Banús, E.D.; Ulla, M.A.; Bortolozzi, J.P. // *Catal Today*. **2022**, 383, 84-92
- [2] Coomb, D. EVP, Global Olefins & Polyolefins, Chemical Intensity Conference, **2016**. Available online: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/investors/events/2016/160314-lyb-gs-chemical-intensity-conference-final.pdf>

Синтез и исследование наноструктурированных катализаторов для окислительного дегидрирования пропана в присутствии диоксида углерода

Смирнова Е.М., Зацепина Л.Д., Глотов А.П.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
smirnova.e@gubkin.ru

Низшие олефины являются основными мономерами для производства продуктов нефтехимического синтеза, например, полиэтилена, полипропилена, изопробилбензола, окисей этилена и пропилена, бутиловых спиртов, акриловой кислоты и других. Одним из основных процессов производства низших олефинов является пиролиз нефти и дегидрирование легких алканов. Поскольку процесс дегидрирования является эндотермическим и обратимым, для достижения высоких конверсий сырья требуются высокие температуры, которые приводят к протеканию побочных реакций, а также быстрой дезактивации катализатора вследствие накопления кокса. Добавление окислителя смещает термодинамическое равновесие в сторону образования целевого продукта, а также способствует регенерации катализатора за счет окисления восстановленных в ходе дегидрирования активных центров [1, 2].

Окислительное дегидрирование алканов можно проводить с использованием различных окислителей, а именно кислорода, оксида азота (I) или диоксида углерода. Использование углекислого газа в качестве мягкого окислителя, способствует увеличению выхода низших олефинов. Кроме того, вовлечение углекислого газа в производство продуктов химической промышленности является перспективным способом его утилизации. Главным недостатком наиболее распространенных катализаторов для окислительного дегидрирования пропана являются быстрая дезактивация вследствие быстрого закоксования пор и низкая активность. Решением данной проблемы может стать использование мезопористых упорядоченных оксидов кремния, ковалентных органических каркасов, а также алюмосиликатных нанотрубок [3]. Такие носители обладают высокой удельной поверхностью, низкой/контролируемой кислотностью, стабильностью в условиях проведения окислительного дегидрирования алканов.

В ходе работы были синтезированы композиты МСМ-41/ГНТ и МСМ-41@ГНТ, в которых кремнезем расположен снаружи и внутри нанотрубок галлуазита соответственно. Приготовлены катализаторы окислительного дегидрирования пропана, где в качестве основного активного компонента был выбран Ga_2O_3 . Физико-химические характеристики всех катализаторов были изучены с помощью методов термопрограммируемого восстановления водородом, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии. Удельная площадь поверхности

ЗД-24

Ga/MCM-41/ГНТ+Al₂O₃ составила 649 м²/г, тогда как у промышленного катализатора дегидрирования пропана – 98 м²/г.

Каталитические испытания проводились в диапазоне температур 550 – 700 °С, мольном соотношении CO₂:C₃H₈ = (1 – 5):1 и газовой скорости подачи сырья 1800 – 3600 ч⁻¹. На всем диапазоне температур кроме целевого пропилена, наблюдается образование этана, этилена и метана. Конверсия пропана с ростом температуры увеличивается и достигает максимума 49 % при температуре 650 °С и 1800 ч⁻¹ (селективность по пропилену 56 %). Дальнейшее увеличение газовой скорости подачи сырья приводит к снижению активности катализаторов ввиду уменьшения времени их контакта с сырьем, а также к росту образования углеродистых отложений. Катализатор Ga/MCM-41@Галлуазит проявил «хорошую» скоростью дезактивации, потеряв при этом 50 % от начальной активности в течение 26 ч.

Литература:

- [1] Amghizar I. et al. New trends in olefin production // Engineering. 2017. V. 3. №. 2. P. 171-178.
- [2] Gomez E. et al. Carbon dioxide reduction in tandem with light-alkane dehydrogenation // Nature Reviews Chemistry. 2019. V. 3. №. 11. P. 638-649.
- [3] Glotov A. et al. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. №. 16. P. 9240-9277.

Применения метода дерева решений при разработке катализатора для процесса гидрогенолиза этана

Мохамд С., Мотаев К.А., Азарапин Н.О., Молокеев М.С., Елышев А.В.
Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
k.a.motaev@utmn.ru

Повышение эффективности переработки углеводородного сырья является значимой задачей в области оптимального использования природных ресурсов России. Некоторые месторождения углеводородов не имеют необходимой инфраструктуры для транспортировки и переработки сырья [1]. Один из перспективных методов решения этой проблемы - это использование процесса гидрогенолиза для переработки газового конденсата. В результате гидрогенолиза газового конденсата образуются легкие парафины, включая метан, который затем может быть направлен на переработку вместе с основным потоком природного газа.

Гидрогенолиз УВ представляет собой структурно-чувствительную реакцию, для которой скорости зависит от многих параметров, в том числе от природы активного компонента, размера кристаллов, дисперсности и др. Однако на сегодняшний день не существует четкого порядка активности металлов для гидрогенолизе углеводородов [2]. Поэтому в этой работе было принято решение использовать методы машинного обучения для определения основных параметров и прогнозирования результатов.

Общая цель - найти наилучшие правила, которые приведут к наибольшей скорости реакции, т.е. использовать будем так называемый "белый ящик". Хорошо известно, что метод дерева решений (decision tree - DT) является одним из лучших методов получения наиболее объяснимого прогноза.

В первую очередь мы отобрали литературные данные в которых использовался этан для процесса гидрогенолиза. Набор данных содержал 96 экспериментов с 28 выходными параметрами Ru(%), Ni(%), Rh(%), Pt(%), Re(%), Pd(%), Ir(%), Mo(%), Zr(%), Cu(%), Co(%), Support (%), SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, MoO₃, other, Specific surface area, m²/g, 1st temp reduction, 1st time, 2st temp reduction, 2st time, 3st temp reduction, 3st time, O₂, hydrogen stream, working temperature. Выходным параметром является Log₁₀r (десятичный логарифм от скорости реакции). Целью было предсказать степень скорости реакции, чтобы оценить эффективность катализатора.

Для упрощения глубина дерева решения была взята 3. Основным правилом которой выделило DT, это наличие оксида магния как носителя. Его наличие показывает почти всегда большие скорости реакции. Так же стоит так же заменить, что при большом содержании рутения более 4.285 скорость реакции начинает падать. Еще одним правилом является отсутствие оксида магния, при высоких температурах реакции более 315 °C (рисунок 1).

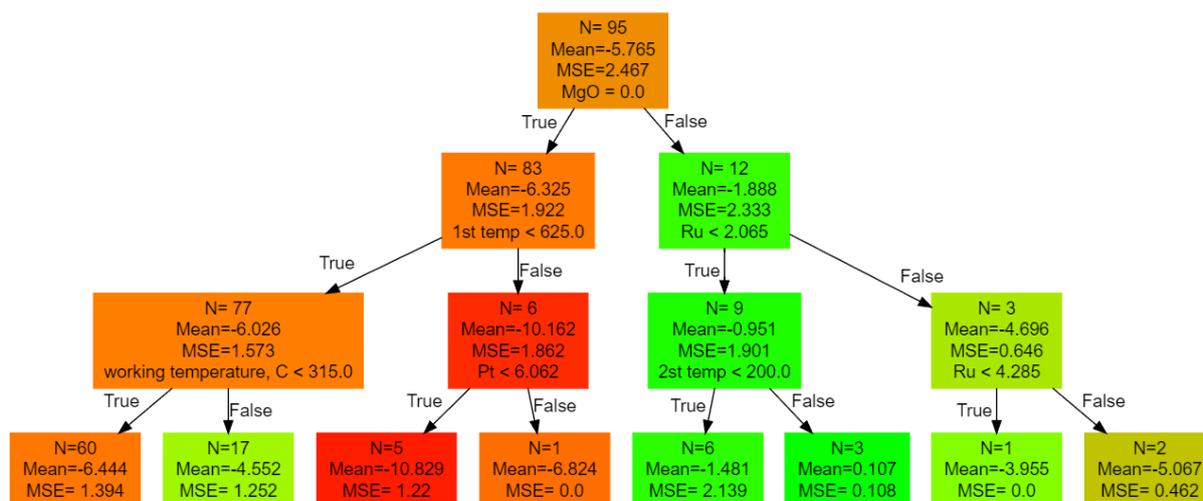


Рисунок 1- Структура дерева решений, полученная из всего набора данных из 96 экспериментов. Все столбцы, которые изображают корень, узлы или листья дерева, имеют цвета от зеленого (высокую скорость реакции) до красного (наименьший скорость реакции) и оранжевого (средний скорость реакции).

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–73–10015, <https://rscf.ru/project/22-73-10015/>

Литература:

- [1] Итоги работы Минэнерго России и основные результаты функционирования топливно-энергетического комплекса в 2020 году. Задачи на 2021 год и среднесрочную перспективу. Апрель 2021. 70 с.
- [2] Flaherty, David W., and Enrique Iglesia. // Journal of the American Chemical Society. 2013. 135.49. P. 18586–18599.

Список участников

Ancheyta Jorge

Mexican Petroleum Institute
Mexico City, Mexico
jancheyt@imp.mx

Абдулла Осман Бирмагамбетович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
o.b.abdulla@utmn.ru

Агаева Сурая Башир

Институт нефтехимических процессов
НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
a.s1951@mail.ru

Аминова Эльмира Курбангалиевна

Институт химических технологий и инжиниринга
ФГБОУ ВО "Уфимский государственный
нефтяной технический университет"
Стерлитамак, Россия
k-elmira-k@yandex.ru

Анашкин Юрий Викторович

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
yu.anashkin@gmail.com

Антонов Сергей Александрович

АО «ВНИИ НП»
Москва, Россия
antonovsa@vniinp.rosneft.ru

Аркунова Сания Болатовна

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Томск, Россия
arkenova19@gmail.com

Бельская Ольга Борисовна

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
obelska@ihcp.ru

Богомолова Татьяна Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bts@catalysis.ru

Булусhev Дмитрий Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
dmitri.bulushev@catalysis.ru

Быкова Елизавета Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bykova.e@catalysis.ru

Ватутина Юлия Витальевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
y.vatutina@catalysis.ru

Вдовиченко Всеволод Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
vdovichenko@catalysis.ru

Ведров Николай Владимирович

ООО «Новомичуринский катализаторный
завод» Новомичуринск, Россия
vedrov.nikolay@nkz-ooo.ru

Веретельников Кирилл Викторович

ООО "Газпромнефть - Промышленные
инновации" Санкт-Петербург, Россия
Veretelnikov.KV@omsk.gazprom-neft.ru

Воловиков Артем Юрьевич

ООО "АРСКА ТЕК"
Санкт-Петербург, Россия
arska@arskatech.com

Вольева Виолетта Борисовна

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН
Москва, Россия
violetta.voleva@gmail.com

Воробьева Екатерина Евгеньевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
vee@catalysis.ru

Глотов Александр Павлович

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.
Губкина Москва, Россия
glotov.a@gubkin.ru

Голубев Иван Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
golubev@catalysis.ru

Горлова Анна Михайловна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
gorlova@catalysis.ru

Григораш Михаил Степанович

Национальный исследовательский Томский политехнический университет Томск, Россия
msg11@tpu.ru

Григорьев Максим Владимирович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
ma.v.grigorev@utmn.ru

Гуломов Шухраткодир Тошматович

Ташкентский Химико Технологический Институт
Ташкент, Узбекистан
shuhratrich@gmail.com

Дадаходжаев Абдулла Турсунович

Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова Ташкент, Узбекистан
dadaxojayevabdulla@gmail.com

Данилова Ирина Геннадьевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
danig@catalysis.ru

Дик Павел Петрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
dik@catalysis.ru

Дубиняк Андрей Максимович

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
atesller@mail.ru

Загоруйко Андрей Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
zagor@catalysis.ru

Заикина Олеся Олеговна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
omironenko@catalysis.ru

Зацепина Любовь Дмитриевна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
lubacat42@mail.ru

Иванова Нина Михайловна

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
Караганда, Казахстан
nmiva@mail.ru

Иванцов Михаил Иванович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия
ivantsov@ips.ac.ru

Ивашкина Елена Николаевна

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия
ivashkinaen@tpu.ru

Ишутенко Дарья Игоревна

АО «ВНИИ НП»
Москва, Россия
DIshutenko@vniinp.rosneft.ru

Кадиров Содикжон Уктамович

Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова
Ташкент, Узбекистан
qodirovazot443@mail.ru

Кадыров Тагир Равилевич

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
t.r.kadyrov@utmn.ru

Казаков Максим Олегович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kazakov@catalysis.ru

Казакова Ева Константиновна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
eva@catalysis.ru

Капустин Владимир Михайлович

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
vmkapustin@mail.ru

Карпова Татьяна Равильевна

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
ktr@ihcp.ru

Касьянова Лилия Зайнулловна

Институт химических технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО "Уфимский государственный нефтяной технический университет"
Стерлитамак, Россия
kasyanova-liliya@mail.ru

Киршин Андрей Дмитриевич

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации" Санкт-Петербург, Россия
Kirshin.AD@gazprom-neft.ru

Клейменов Андрей Владимирович

ПАО "Газпром нефть" Санкт-Петербург, Россия
Kleymenov.AV@gazprom-neft.ru

Климов Олег Владимирович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
klm@catalysis.ru

Климовский Владимир Алексеевич

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
vovan.klimovsky@gmail.com

Ковешников Анатолий Витальевич

ООО «ВНИИОС-наука»
Москва, Россия
kgv@vniios-n.ru

Коклюхин Александр Сергеевич

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Koklyukhin.AS@gazprom-neft.ru

Конькова Татьяна Владимировна

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
kontat@list.ru

Корнеев Игорь Сергеевич

ООО «СИБУР-Инновации»
Казань, Россия
korneevis@innovation.sibur.ru

Крестьянинова Валерия Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kvs@catalysis.ru

Крысанова Кристина Олеговна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
k_krysanova@ips.ac.ru

Крючкова Татьяна Алексеевна

Российский университет дружбы народов имени
Патриса Лумумбы
Москва, Россия
kryuchkova-ta@rudn.ru

Куликова Майя Валерьевна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
m_kulikova@ips.ac.ru

Кучеренко Степан Андреевич

ООО «ВНИИОС-наука»
Москва, Россия
kgv@vniios-n.ru

Лавренов Александр Валентинович

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
lavr4644@gmail.com

Ламберов Александр Адольфович

Казанский федеральный университет
Казань, Россия
lamberov@list.ru

Лесковский Родион Владимирович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
r.v.leskovskij@utmn.ru

Либерман Елена Юрьевна

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
liberman.e.i@muctr.ru

Лихолобов Владимир Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
likholobov47@mail.ru

Логунова Светлана Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
logunova@catalysis.ru

Ляхов Алексей Евгеньевич

ООО «Новомичуринский катализаторный завод»
Новомичуринск, Россия
lyakhov.aleksey@nkz-ooo.ru

Маколкин Никита Вячеславович

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск, Россия
makolkinnv@innovation.sibur.ru

Максимов Антон Львович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
max@ips.ac.ru

Мамедова Малахат Таги

Институт нефтехимических процессов
НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
memmedova-melahet@mail.ru

Мартыненко Евгения Андреевна

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Martynenko.EAn@gazprom-neft.ru

Мик Иван Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mik@catalysis.ru

Можаев Александр Владимирович

АО «ВНИИ НП»
Москва, Россия
mozjaevav@vniinp.rosneft.ru

Мордкович Владимир Зальманович

Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов
Троицк, Москва, Россия
mordkovich@tisnum.ru

Морозов Лев Николаевич

Ивановский государственный
химико-технологический университет
Иваново, Россия
morozov@isuct.ru

Мотаев Кирилл Анатольевич

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
k.a.motaev@utmn.ru

Мухачёва Полина Павловна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mpp@catalysis.ru

Мухтарова Мариям

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
mukhtarova@ips.ac.ru

Наранов Евгений Русланович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
naranov@ips.ac.ru

Насуллаев Хикматулло Абдулазизович

Узбекский Научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
Ташкент, Узбекистан
kh.a.nasullaev@gmail.com

Никошвили Линда Жановна

Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
nlinda@science.tver.ru

Никольшин Павел Анатольевич

АО «ВНИИ НП»
Москва, Россия
nikulshinpa@vniinp.rosneft.ru

Нищаква Алина Дмитриевна

Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, Россия
nishchakova@niic.nsc.ru

Ноздричкин Михаил Сергеевич

ООО «НПК «КарбонГрупп»
Старый Оскол, Россия
nms.oskol@gmail.com

Носков Александр Степанович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
noskov@catalysis.ru

Олифиренко Алексей Сергеевич

ООО «СИБУР-Инновации»
Казань, Россия
olifirenkoas@innovation.sibur.ru

Охлопкова Людмила Борисовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mila65@catalysis.ru

Парахин Олег Афанасьевич

ООО "НПК "Синтез"
Барнаул, Россия
office@cintez.org

Пахарукова Вера Павловна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
verapakharukova@yandex.ru

Пимерзин Алексей Андреевич

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
aleksey@pimerzin.com

Пчелинцева Инна Вагизовна

НОУ Академия инжиниринга
нефтяных и газовых месторождений
Томск, Россия
PchelincevaIV@tomsk.oilteam.ru

Раскильдина Гульнара Зинуровна

Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия
graskildina444@mail.ru

Ревякин Михаил Евгеньевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
misha_biysk@mail.ru

Резниченко Ирина Дмитриевна

ПАО "Газпром нефть"
Санкт-Петербург, Россия
REZNICHENKO.ID@gazprom-neft.ru

Родина Виктория Олеговна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
Dundich@catalysis.ru

Романова Татьяна Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
t.romanova6@catalysis.ru

Савостьянов Александр Петрович

Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
Savostap@mail.ru

Саломатина Анна Анатольевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск,
saa@catalysis.ru

Сальников Виктор Александрович

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Salnikov.VAI@gmail.com

Свидерский Сергей Александрович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
SviderskySA@ips.ac.ru

Селищев Дмитрий Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
selishev@catalysis.ru

Селищева Светлана Александровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
svetlana@catalysis.ru

Сенницкий Владимир Леонидович

Институт гидродинамики
им. М.А. Лаврентьева СО РАН
Новосибирск, Россия
sennitskii@yandex.ru

Серебряков Максим Александрович

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Serebryakov.MAI@gazprom-neft.ru

Сибая Мохамд

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
m.sibaa@utmn.ru

Синева Лилия Вадимовна

Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов
Троицк, Москва, Россия
sinevalv@tisnum.ru

Смирнова Екатерина Максимовна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
smirnova.em94@gmail.com

Стахеев Александр Юрьевич

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

Суворова Марина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ms-suvorova@yandex.ru

Султанов Булат Фаизович

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
b.f.sultanov@utmn.ru

Супранков Кирилл Андреевич

ООО «СИБУР-Инновации»
Казань, Россия
suprankovka@innovation.sibur.ru

Тагиева Шахла Фируддин

Институт Нефтехимических Процессов НАН
Азербайджана
Баку, Азербайджан
tshaxla@mail.ru

Таран Оксана Павловна

Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
chem@icct.ru

Тимофеев Владимир Александрович

ООО «ПК «ОсколСпецМеталлургия»
Старый Оскол, Россия
tva1965@mail.ru

Титова Юлия Юрьевна

Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН
Иркутск, Россия
ytitova60@gmail.com

Трафимов Александр Викторович

ПАО "Газпром нефть"
Санкт-Петербург, Россия
Trafimov.AV@gazprom-neft.ru

Трегубенко Валентина Юрьевна

ООО «Газпромнефть-Каталитические системы»
Омск, Россия
Tregubenko.VYu@omsk.gazprom-neft.ru

Флид Виталий Рафаилович

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия
vitaly-flid@yandex.ru

Хамзин Юнир Азаматович

ООО "Газпромнефть - Промышленные инновации"
Санкт-Петербург, Россия
Yunirkh@bk.ru

Харченко Надежда Алексеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
nadya-kharchenko@mail.ru

Холов Шавкат Ёрович

Институт химии имени В.И.Никитина НАНТ
Душанбе, Таджикистан
sh.kholov88@gmail.com

Худяков Максим Сергеевич

ООО «Газпромнефть-Каталитические системы»
Омск, Россия
Khudyakov.MS@omsk.gazprom-neft.ru

Чемакина Ирина Сергеевна

Тюменский государственный университет
Тюмень, Россия
i.s.chemakina@utmn.ru

Шаманаев Иван Владимирович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
i.v.shamanaev@catalysis.ru

Шаманаева Ирина Алексеевна

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск, Россия
ShamanaevaIA@innovation.sibur.ru

Шешко Татьяна Федоровна

Российский университет дружбы народов
имени Патриса Лумумбы
Москва, Россия
sheshko-tf@rudn.ru

Юдина Елена Станиславовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
yudina@catalysis.ru

Юсовский Алексей Вячеславович

АО «ВНИИ НП»
Москва, Россия
YusovskijAV@vniinp.rosneft.ru

Яковенко Роман Евгеньевич

Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
jakovenko39@gmail.com

Баянов Владимир Андреевич

ООО "Газпромнефть - Промышленные
инновации" Санкт-Петербург, Россия
Bayanov.VA@gazprom-neft.ru

Волик Андрей Владимирович

Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
Andron98and@mail.ru

Куликов Альберт Борисович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
akulikov@ips.ac.ru

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	7
ПЛ-1 Ancheyta J. Process options to produce ultra-low sulfur diesel in low pressure catalytic hydrotreating plants	9
ПЛ-2 Лихолобов В.А., Мироненко Р.М., <u>Бельская О.Б.</u> Палладиевые катализаторы селективного гидрирования на основе наноструктурированных носителей	10
ПЛ-3 <u>Стахеев А.Ю.</u> , <u>Машковский И.С.</u> Перспективы использования «одноатомных» PdM/Al₂O₃ (M = Ag, Au) «корочковых» катализаторов для очистки пиролизного этилена от следов ацетилена	11
ПЛ-4 Никкульшин П.А. Гидропроцессы в нефтепереработке России: современные вызовы и практики внедрения разработок	13
КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ	15
КЛ-1 <u>Дадаходжаев А.Т.</u> , <u>Турабджанов С.М.</u> , <u>Коржиков Е.А.</u> , <u>Кадиров С.</u> Газохимия в Узбекистане	17
КЛ-2 Таран О.П. Гидропереработка возобновляемого растительного сырья	19
КЛ-3 <u>Наранов Е.Р.</u> , <u>Садовников А.А.</u> , <u>Тарасенков А.Н.</u> Металлоксидные катализаторы в гидропроцессах	21
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	23
УД-01 Максимов А.Л. Дисперсные каталитические системы для превращения компонентов биосырья и полимерных отходов	25
УД-02 <u>Казаков М.О.</u> , <u>Казакова М.А.</u> , <u>Ревякин М.Е.</u> , <u>Парфенов М.В.</u> , <u>Голубцов Г.В.</u> , <u>Селютин А.Г.</u> , <u>Будукова С.В.</u> , <u>Климов О.В.</u> , <u>Носков А.С.</u> Катализаторы гидроочистки на основе композитных C@Al₂O₃ носителей: превращение реального сырья, стабильность и реактивация	26

УД-03

Замалютин В.В., Кацман Е.А., Флид В.Р.

**Жидкофазное гидрирование соединений норборненового ряда.
Стереохимия, кинетика и механизм 28**

УД-04

Мухачёва П.П., Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Будуква С.В., Панафидин М.А.,
Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С.

**Исследование влияния условий сульфидирования гранулированного
массивного NiMoW-катализатора на характеристики его активного компонента и
каталитическую активность 30**

УД-05

Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Гуляева Т.И., Герасимов Е.Ю.,
Арбузов А.Б., Муромцев И.В.

**Влияние природы носителя оксидномолибденовых катализаторов на пути
превращения пропилена 32**

УД-06

Пахарукова В.П., Горлова А.М., Стонкус О.А., Сараев А.А., Гладкий А.Ю., Потемкин Д.И.

**Ex situ и in situ диагностика структуры частиц активного компонента и организации
межфазных границ в нанесенных Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ катализаторах паровой конверсии CO 34**

УД-07

Трегубенко В.Ю., Худяков М.С., Алтынкович Е.О., Гизетдинова А.Ф.,
Федорова Е.Д., Миронова И.В., Короткова Н.В.

**Влияние кислотной обработки псевдобемита на свойства
Со-Мо катализатора гидроочистки дизельных фракций 36**

УД-08

Романова Т.С., Надеина К.А., Данилова И.Г., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П.,
Климов О.В., Носков А.С.

**Влияние природы модифицирующего агента на свойства катализаторов гидроочистки
дизельного топлива 38**

УД-09

Дик П.П., Голубев И.С., Петров Р.В., Мик И.А., Решетников С.И., Носков А.С.

**Исследование динамики сорбции декаметилциклопентасилоксана на катализаторе
защитного слоя в процессе гидроочистки дизельного топлива 40**

УД-10

Климов О.В., Надеина К.А., Сайко А.В., Крестьянинова В.С., Ватутина Ю.В.,
Богомолова Т.С., Саломатина А.А., Мухачёва П.П., Панафидин М.А., Герасимов Е.Ю.

**Гидроочистка хлорсодержащего термолизного масла на цеолитсодержащих
катализаторах 42**

УД-11

Капустин В.М., Вострикова Ю.В.

**Проблемы и перспективы развития промышленных катализаторов
гидрокрекинга в России 44**

УД-12 Касьянова Л.З., Макиенко С.Г., Аминова Э.К. Катализаторы гидрирования растительных масел	46
УД-13 Ишутенко Д.И., Гуляева Л.А., Юсовский А.В., Потанин Д.А., Никульшин П.А. Оценка возможности получения биоавиакеросинов на отечественных промышленных катализаторах	48
УД-14 Глотов А.П. Катализаторы на основе природных и синтетических алюмосиликатов для гидропроцессов	50
УД-15 Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Терехова Е.Н. Селективное гидрирование карбонильных соединений различной структуры на катализаторах Pd/MgAlOx	52
УД-16 Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Краснякова Т.В., Волик А.В., Митченко С.А., Дульнев А.В., Савостьянов А.П. Разложение аммиака на Co, Ni и Fe катализаторах	54
УД-17 Загоруйко А., Микенин П., Голяшова К., Кондрашев Д., Чудакова М., Попов М., Клейменов А. Хемосорбционно-каталитическое разложение сероводорода на водород и серу с окислительной регенерацией хемосорбента	56
УД-18 Булушев Д.А. Катализаторы дегидрирования муравьиной кислоты	58
УД-19 Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Надеина К.А., Саломатина А.А., Климов О.В. Получение низкозастывающего дизельного топлива из смесевых отходов пластика	60
УД-20 Воловиков А.Ю. Многофункциональные автоматизированные установки для испытания катализаторов гидропроцессов в нефтепереработке и нефтехимии	62

УД-21

Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т., Юнусов М.П., Джалалова Ш.Б., Мустафоев Б.Ж., Абдурахманова И.С., Турдиева Д.П.

Разработка технологии производства активного оксида алюминия для осушки различных технологических газов в том числе азота 64

УД-22

Данилова И.Г., Надеина К.С., Мухачева П.П., Ватутина Ю.В., Панафидин М.А., Пахарукова В.П., Будуква С.В., Климов О.В., Носков А.С.

Генезис массивных Ni-Mo-W катализаторов гидроочистки при формовании гранул..... 65

УД-23

Борецкая А.В., Егорова С.Р., Ламберов А.А.

Промышленные гидроксиды алюминия: фазовый состав и текстурные характеристики 67

УД-24

Ватутина Ю.В., Мухачёва П.П., Надеина К.А., Пахарукова В.П., Данилова И.Г., Голубев И.С., Крестьянинова В.С., Климов О.В., Носков А.С.

Влияние $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ на свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования н-бутана 69

УД-25

Родина В.О., Марчук А.А., Максимова О.А., Коренев В.В., Абрамов А.Г., Яковлев В.А.

Исследование процесса получения высокочистого оксида алюминия нитратно-аммиачным способом из тригидрата глинозема.71

УД-26

Григораш М.С., Чузлов В.А., Ивашкина Е.Н., Дементьев А.Ю.

Моделирование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля73

УД-27

Свидерский С.А., Куликова М.В., Максимов А.Л.

«Безводородное» гидрирование CO.75

УД-28

Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Мордкович В.З.

Синтетический алюмосиликат как компонент кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша76

УД-29

Яковенко Р.Е., Аглиуллин М.Р., Зубков И.Н., Чемес А.А., Савостьянов А.П.

Получение синтетических GTL масел III+ группы из природных газов78

УД-30

Пимерзин А.А., Гусева А.И., Сальников В.А., Серебряков М.А., Коклюхин А.С., Резниченко И.Д., Клейменов А.В.

Отечественные катализаторы нефтепереработки на смену импортным аналогам. 80

УД-31

Трафимов В.А., Трегубенко В.Ю., Вишневская А.Л., Анашкин Ю.В., Хорошева С.А., Баянов В.А.

Перспективные носители катализаторов гидропроцессов на основе термоактивированного гидроксида алюминия 82

УД-32

Поляков Н.А., Хамзин Ю.А., Шелдаисов-Мещеряков А.А., Виноградов Н.А., Мартыненко Е.А., Пимерзин А.А.

Эффективные технологии реактивации катализаторов гидроочистки 84

ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ГИДРОПРОЦЕССАМ В КАТАЛИЗЕ 85

УДм-01

Саломатина А.А., Надеина К.А., Климов О.В., Носков А.С.

Влияние фосфора на каталитические и физико-химические характеристики NiMo и CoMo катализаторов гидроочистки бензиновых фракций 87

УДм-02

Мухтарова М., Голубева М.А., Максимов А.Л.

Сравнение каталитической активности *in situ* синтезированных фосфидов и оксидов переходных металлов в гидропревращениях терефталевой кислоты 89

УДм-03

Харченко Н.А., Пахарукова В.П., Горлова А.М., Стонкус О.А., Сараев А.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И.

Влияние методов и условий синтеза на структурную организацию рутенийсодержащих катализаторов Ru/Ce_{1-x}Zr_xO₂ и Ru-Ce_{1-x}Zr_xO₂ для процессов метанирования оксидов углерода 91

УДм-04

Быкова Е.С., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Чесалов Ю.А., Пахарукова В.П., Ларина Т.В., Просвирин И.П., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

Влияние воды в легких нефтяных дистиллятах на активный компонент кобальт-молибденовых катализаторов гидроочистки 93

УДм-05

Вдовиченко В.А., Лысиков А.И., Воробьева Е.Е., Полухин А.В., Пархомчук Е.В.

Приготовление блочных алюмооксидных катализаторов для процессов гидропереработки с применением аддитивных технологий 95

УДм-06

Дубиняк А.М., Куликов Л.А., Максимов А.Л.

Платиновые и палладиевые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов для гидрирования производных фурана, полученных из биосырья 97

УДм-07

Климовский В.А., Засыпалов Г.О.

Катализаторы гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти на основе нанотрубок галлуазита, гидрофобизированных триэтоксисиланами 99

УДм-08

Юсовский А.В., Болдушевский Р.Э., Можаяев А.В., Никульшин П.А.

Гидродеароматизации вторичных среднестиллятных фракций на высокопроцентных NiMo/Al₂O₃ катализаторах 101

УДм-09

Голубев И.С., Дик П.П., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С.

Бицеолитные NiW катализаторы для второй стадии гидрокрекинга 103

УДм-10

Воробьева Е.Е., Вдовиченко В.А., Полухин А.В., Лысиков А.И., Пархомчук Е.В.

Климов А.А., Архаров Д.И., Королев П.Н., Сесин В.М.

Каталитическая гидропереработка пластиковых отходов в ценные углеводороды 105

УДм-11

Крысанова К.О., Куликова М.В., Крылова А.Ю., Куликов А.Б., Иванцов М.И.

Получение жидких углеводородов методом термического растворения биоуглей из опила 107

УДм-12

Шаманаев И.В., Власова Е.Н., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Федоров А.Ю.,

Яковлев И.В., Бухтиярова Г.А.

Гидроконверсия рапсового масла в компоненты биоавиакеросина в присутствии катализаторов на основе фосфидов Ni 109

УДм-13

Нищаклова А.Д., Булушев Д.А., Коцун А.А., Федоренко А.Д., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.

Получение водорода из газообразной муравьиной кислоты с помощью катализаторов на основе MoS₂ 111

УДм-14

Ревякин М.Е., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Климов О.В., Носков А.С., Казаков М.О.

Регулирование гидрирующих и кислотных свойств NiMo/USY-Al₂O₃ катализаторов гидрокрекинга за счет использования пропиточных растворов различного состава 113

Удм-15

Кадыров Т.Р., Елышев А.В.

Масштабирование модели реактора с циркулирующим псевдоожиженным слоем и колонны с барботажным псевдоожиженным слоем методом МР-РС 115

Удм-16

Пчелинцева И.В., Ивашкина Е.Н., Чернякова Е.С., Тажмуликов Д.Б., Чузлов В.А.

Оценка эффективности вовлечения в процесс каталитического риформинга новых сырьевых потоков с использованием усовершенствованной математической модели. 117

Удм-17

Крестьянинова В.С., Сайко А.В., Долгушев П.А., Климов О.В.

Комплекс методов для определения физико-химических параметров термолизных масел и продуктов их гидрогенизационной переработки. 119

Удм-18

Горлова А.М., Пахарукова В.П., Рогожников В.Н., Стонкус О.А., Потемкин Д.И.

Нанесенные на смешанные оксиды церия-циркония Pt-содержащие катализаторы для реакции паровой конверсии СО 121

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ 123

СД-01

Григораш М.С., Ваганов Р.А., Ивашкина Е.Н., Смирнова Н.А., Чекменева Д.В.

Получение биотоплив гидрокрекингом растительного и композиционного сырья 125

СД-02

Абдулла О.Б., Загоруйко А.Н., Зажигалов С.В., Елышев А.В.

Кинетическая модель окислительной регенерации отработанных катализаторов гидроочистки на основе нескольких форм кокса и серы..... 127

СД-03

Загоруйко А.Н., Молокеев М.С., Мотаев К.А., Елышев А.В.

Моделирование процесса риформинга бензиновых фракций: термодинамически содержательные кинетические модели vs машинное обучение 129

СД-04

Мотаев К.А., Мохамд С., Азарапин Н.О., Молокеев М.С., Елышев А.В.

Применения метода случайного леса при разработке катализатора для процесса гидрогенолиза этана. 131

СД-05

Рубцова М.И., Зацепина Л.Д., Альжажан Я., Глотов А.П.

Исследование микро-мезопористого силикоалюмофосфата типа SAPO-11 в качестве компонента катализатора гидроизомеризации n-гексадекана 133

СД-06

Ковалевская К.С., Заикина О.О., Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А.

Влияние условий гидропереработки жирных кислот на компонентный и фракционный состав получаемых жидких органических продуктов 135

СД-07

Конькова Т.В., Солнцева Д.В., Либерман Е.Ю., Ванчурин В.И., Гайдукова А.М.

Синтез и исследование катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон .. 137

СД-08

Лесковский Р.В., Кадыров Т.Р., Загоруйко А.Н., Елышев А.В.

Численное исследование влияния теплопроводности носителя катализатора на синтез Фишера-Тропша..... 138

СД-09

Косарева Е.О., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В.

Кислородная конверсия метана на церийсодержащих твердых растворах 140

СД-10

Ницакова А.Д., Федоренко А.Д., Стонкус О.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.

Никелевые катализаторы на носителе азотсодержащего углеродного материала для получения водорода из газообразной муравьиной кислоты 141

СД-11

Селищев Д.С., Шешковас А.Ж., Соловьева М.И., Селищева С.А., Бухтияров А.В., Люлюкин М.Н., Чжан Г.

Полупроводниковые фотокатализаторы на основе оксисульфида висмута для фототермокаталитического гидрирования CO₂ 143

СД-12

Селищева С.А., Сумина А.А., Булавченко О.А., Яковлев В.А.

Селективное гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта в паро- и жидкофазном режимах 145

СД-13

Султанов Б.Ф., Харитонцев В.Б., Матигоров А.В., Андреев О.В., Загоруйко А.Н., Елышев А.В.

Определение начальных условий образования жидкофазных продуктов в процессе Фишера-Тропша с использованием стекловолоконистого кобальтового катализатора 147

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ..... 149

ЗД-01

Абасов С.И., Агаева С.Б., Искендерова А.А., Исаева Е.С., Иманова А.А.

Совмещённая каталитическая гидропереработка газообразных алканов в ароматические и нефтеносные углеводороды 151

ЗД-02

Матвеева А.И., Антонов С.А., Пронченков И.А., Никульшин П.А.

Гидроблагораживание маловязкой фракции нафтено-ароматической нефти с целью получения нафтенового масла 153

ЗД-03

Аркенова С.Б., Ивашкина Е.Н.

Прогнозирование работы промышленной установки гидроочистки вакуумного газойля с использованием математической модели 155

ЗД-04

Терехова Е.Н., Бельская О.Б.

Гидрирование валерианового альдегида в присутствии палладиевых и никелевых катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов 157

ЗД-05

Вольева В.Б., Аетов А.У., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Овсянникова М.Н., Рыжакова А.В., Варфоломеев С.Д.

Особенности превращений рапсового масла в суб- и сверхкритическом диапазоне температур. Уксусная кислота из отходов жирнокислотного производства 159

ЗД-06

Григорьев М.В., Никитина М.О., Михайлов Я.А., Русейкина А.В., Харитонцев В.Б., Елышев А.В.

Исследование активности Ni/Co катализаторов на природных алюмосиликатах для процесса гидрирования CO₂ 160

ЗД-07

Иванова Н.М.

Электрокаталитическое гидрирование органических соединений на катодах, активированных катализаторами различной природы 162

ЗД-08

Ахмина П.В., Бородина Е.М., Ибрагимова К.Ю., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.

Каталитические свойства промотированных Gd_{1-x}A_xFeO₃ (A = Ca, Sr, Ba) в процессах получения легких олефинов 164

ЗД-09

Абасов С.И., Исаева Е.С., Мамедова М.Т., Иманова А. А., Искендерова А.А., Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р., Чалабова К.С., Насирова Ф.М.

Гидрирование толуола на цирконийцеолитных композиционных системах M/H-цеолит-SO₄²⁻/ZrO₂ 166

ЗД-10

Мик И.А., Кленов О.П., Носков А.С.

Изучение распределения потока в реакторах гидропроцессов 168

ЗД-11

Ботин А.А., Можаяев А.В., Болдушевский Р.Э., Никульшин П.А.

Исследование возможности применения Ni-Zn сорбентов в процессе обессеривания бензина каталитического крекинга 170

ЗД-12

Морозов Л.Н., Кунин А.В., Егоров Н.А.

Приготовление оксидных катализаторов для процесса дегидрирования метанола до формальдегида 172

ЗД-13

Мотаев К.А., Михайлов Я.А., Азарапин Н.О., Молокеев М.С., Загоруйко А.Н., Елышев А.В.

Применение метода случайного леса для разработки катализаторов процесса метанирования оксидов углерода 173

ЗД-14

Матвеева В.Г., Никошвили Л.Ж., Манаенков О.В., Лисичкин Д.Р., Григорьев М.Е., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Каичев В.В.

Бифункциональные катализаторы конверсии компонентов растительной биомассы 175

ЗД-15

Охлопкова Л.Б., Хайрулин С.Р.

Каталитические пленки на основе сплава Pd-Ag для селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола: влияние состава и структуры наночастиц 177

ЗД-16

Баулин О.А., Аглиуллин М.Р., Раскильдина Г.З., Ахметов А.Ф.

Перспективные катализаторы гидроизомеризации *n*-алканов 179

ЗД-17

Сенницкий В.Л.

О движении включения в жидкой среде 180

ЗД-18

Сибая Мохамд, Харитонцев В.Б., Михайлов Я.А., Загоруйко А.Н., Елышев А.В.

Ni-содержащий стекловолоконный катализатор для процесса гидрогенолиза пропана: взаимосвязь активности катализатора и условий его приготовления 183

ЗД-19

Агаева С.Б, Абасов С.И., Тагиева Ш.Ф., Гаджизаде С.М., Исмаилова З.Р., Агаева Т.Ф., Керимова-Джафарова У.Н., Бабаева Ф.А.

Олигомеризация и ароматизация газов каталитического крекинга НПЗ им. Гейдара Алиева на модифицированном промышленном катализаторе КН-4 185

ЗД-20

Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К.

Циглеровские системы гидрирования 187

ЗД-21

Холов Ш.Ё., Зияева С.Ф., Хакимов Ф.Х., Хуршед Ш., Мухидинов З.К.

Оптимизация процесса экстракции биологически активных веществ из кожуры граната 188

ЗД-22

Чемакина И.С., Иванцов М.И., Елышев А.В.

Кинетические характеристики Co-углеродного катализатора для селективного гидрирования диоксида углерода 190

ЗД-23

Ахмина П.В., Бородина Е.М., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.,
Чередниченко А.Г.

**Катализаторы на основе Fe/Co сложных перовскитных оксидов в реакциях
гидрирования оксидов углерода 192**

ЗД-24

Смирнова Е.М., Зацепина Л.Д., Глотов А.П.

**Синтез и исследование наноструктурированных катализаторов для окислительного
дегидрирования пропана в присутствии диоксида углерода 194**

ЗД-25

Мохамд С., Мотаев К.А., Азарапин Н.О., Молокеев М.С., Елышев А.В.

**Применения метода дерева решений при разработке катализатора для процесса
гидрогенолиза этана. 196**

Список участников 198

Содержание 204

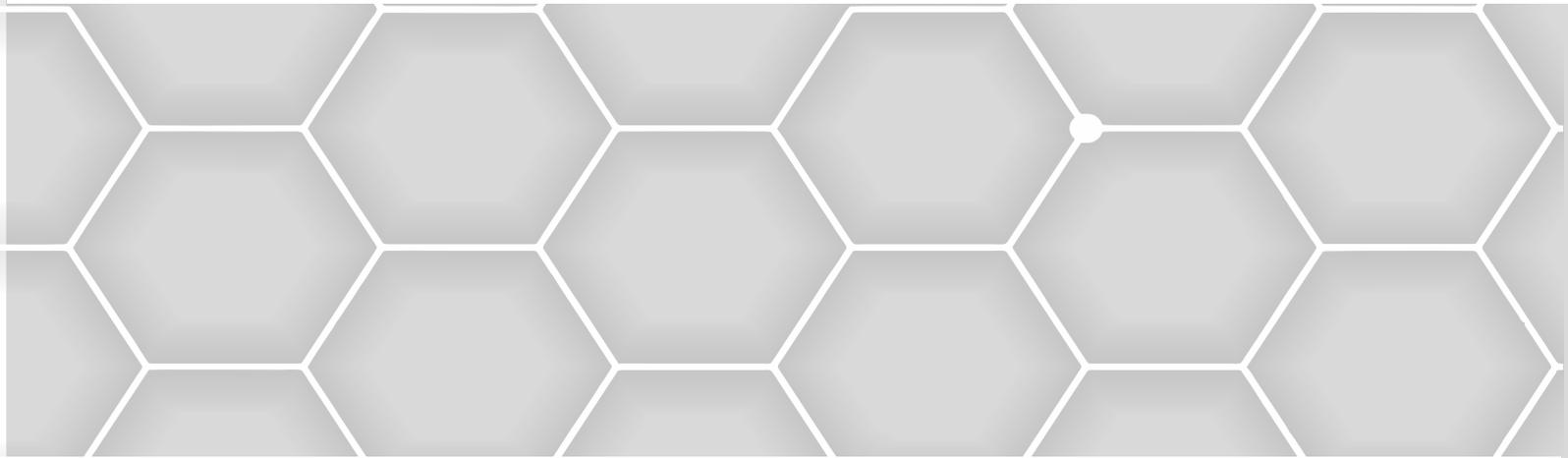
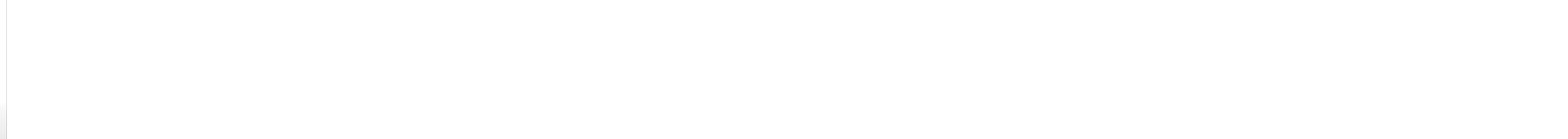
Научное издание
«Гидропроцессы в катализе»
V Научно-технологический симпозиум,
3 – 6 октября 2024 г., Сочи, Россия
Сборник тезисов

Под общей редакцией
член-корр. РАН А.С. Носкова, член-корр. РАН А.Л. Максимова,
д.т.н. А.Н. Загоруйко, к.х.н. О.В. Климова

Составители: С.С. Логунова, М.С. Суворова
Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, Т.О. Барсуков
Обложка: Е.К. Казакова

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.: +7 383 330 67 71
Электронная версия:
Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел.: +7 383 326 97 15
Объём: 16 МБ. Подписано к размещению: 24.09.2024
Адрес размещения: [https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/
Report/2024/HydroCat-2024_Book_of_Abstracts.pdf](https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2024/HydroCat-2024_Book_of_Abstracts.pdf)
Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)
ISBN 978-5-906376-57-2



2024

