

VII Всероссийская
школа-конференция
по катализу
с международным участием

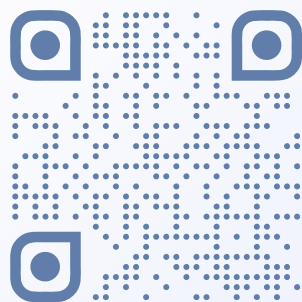
«Каталитический дизайн:
от исследований
на молекулярном уровне
к практической реализации»

18–24
августа



Новосибирск
2025

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



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

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Сибирское отделение Российской академии наук»

Общероссийская общественная организация
«Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева»

**VII Всероссийская школа-конференция по катализу
с международным участием
«Каталитический дизайн: от исследований на
молекулярном уровне к практической реализации»
*18 - 24 августа 2025 г., Новосибирск, Россия***

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

<https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/Catdesign.pdf>

УДК 544.47
ББК 24.544 + 35.115
К290

К290 «Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» VII Всероссийская школа-конференция по катализу с международным участием: Сборник тезисов (18-24 августа 2025 г., Новосибирск, Россия) [Электронный ресурс] / под редакцией академика РАН В.И. Бухтиярова, члена-корреспондента РАН О.Н. Мартыанова, к.х.н. Ю.В. Дубинина
– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2025.

– ISBN 978-5-906376-63-3

В надзаг.:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
- Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Сибирское отделение Российской академии наук»
- Общероссийская общественная организация
«Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева»

Сборник включает тезисы пленарных лекций, устных, стендовых и заочных докладов:

Секция I. Механизмы и кинетика каталитических реакций

Секция II. Исследование катализаторов на атомно-молекулярном уровне

Секция III. Приготовление катализаторов

Секция IV. Катализ для газо- и нефтехимии, тонкого органического синтеза

Секция V. Катализ для энергоэффективных процессов, фото- и электрокатализ

Секция VI. Катализ для защиты окружающей среды

УДК 544.47
ББК 24.544 + 35.115

ISBN 978-5-906376-63-3

© Институт катализа СО РАН, 2025

ОРГАНИЗАТОРЫ

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
- Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Сибирское отделение Российской академии наук»
- Общероссийская общественная организация
«Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева»



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА



СО РАН



РХО
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ОСНОВАНО В 1868 Г.

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



Точка кипения — Новосибирск

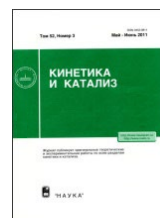


Новосибирский областной
инновационный фонд

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



Журнал
«Катализ в промышленности»



Журнал
«Кинетика и катализ»

ПАРТНЕРЫ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ



ООО «Группа Ай-Эм-Си»



ООО Научно-
технологический центр
«ЭМТИОН»



АО «СКТБ «Катализатор»

Научный комитет

Председатель:

академик РАН Валерий Иванович БУХТИЯРОВ,

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

Академик РАН Валентин Павлович АНАНИКОВ,

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Д.х.н. Екатерина Сергеевна ЛОКТЕВА,

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Академик РАН Антон Львович МАКСИМОВ,

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

Член-корр. РАН Олег Николаевич МАРТЬЯНОВ,

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

Академик РАН Валентин Николаевич ПАРМОН,

Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Д.х.н. Александр Юрьевич СТАХЕЕВ,

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Организационный комитет

Председатель:

Член-корр. РАН Олег Николаевич Мартьянов,

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

к.х.н. Антон Алексеевич Габриенко,

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

к.ф.-м.н. Иван Васильевич Гренев,

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

к.х.н. Юрий Владимирович Дубинин,

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

к.х.н. Олеся Олеговна Заикина,

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

к.х.н. Максим Олегович Казаков,

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

Александра Денисовна Кузнецова,

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

к.х.н. Алексей Александрович Печенкин,

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

Анастасия Андреевна Сумина,

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

Данил Михайлович Шивцов,

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

Секретариат:

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

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

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

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ
ПЛ-1 – ПЛ-11

**Синхротронные исследования катализаторов:
новые возможности ЦКП «СКИФ»**

Зубавичус Я.В.

*ЦКП «СКИФ», Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
ya.v.zubavichus@srf-skif.ru*

Синхротронное излучение – универсальный инструмент проведения исследований сложных многокомпонентных наноструктурированных систем (таких, какими являются гетерогенные катализаторы) на атомарном уровне. Современные рентгеновские синхротронные методы, такие как рентгеноабсорбционная спектроскопия EXAFS/XANES, порошковая дифрактометрия XRD, рентгеновское малоугловое рассеяние SAXS, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия XPS и др. несут взаимно-комплементарную информацию о разных аспектах структурной организации катализаторов в широком диапазоне размерных масштабов. Активно развиваются подходы с картографированием элементного, фазового состава гетерогенных образцов микропучками, повышается эффективное временное разрешение методик для мониторинга динамических процессов в реальном времени. Синхротронные методы могут быть реализованы в режимах *in situ/operando* и давать информацию об эволюции химической природы активных центров катализаторов непосредственно в ходе протекания каталитических реакций при повышенных температурах и давлениях в реакционной химической среде в присутствии каталитических субстратов с одновременным отслеживанием традиционных параметров эффективности функционирования катализатора, таких как активность и селективность.

В докладе представлен обзор современных подходов к исследованию каталитических систем на базе применения синхротронных методов. На ряде примеров продемонстрированы предельные исследовательские возможности методов, проанализированы тренды инструментально-методического развития.

Кроме того, в докладе описан статус создания источника синхротронного излучения поколения 4+ ЦКП «СКИФ», строительство которого завершается в наукограде Кольцово. В состав экспериментальных станций первой очереди входят 1-2 «Структурная диагностика», 1-4 «XAFS спектроскопия и магнитный дихроизм», 1-6 «Электронная структура», научные программы которых тесно связаны с исследованиями в области катализа. Запуск этих станций наряду с реализацией пользовательской политики, подразумевающей возможность проведения согласованных измерений на всех трех станциях, откроет обширные новые возможности для российских ученых, специализирующихся в области дизайна катализаторов.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН.

Динамический катализ: целенаправленное создание нестационарных условий в каталитических системах как основа новых технологий

Загоруйко А.Н.

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

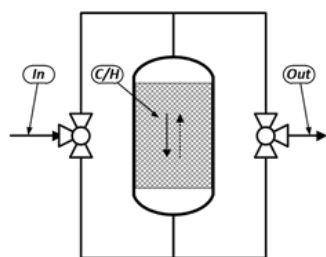
zagor@catalysis.ru

Применительно к широко распространенным гетерогенным каталитическим процессам, использующим твердые катализаторы для проведения каталитических реакций в газообразных средах, новые инженерные подходы в основном связаны с различными действиями, направленными на обеспечение более эффективного взаимодействия реакционных процессов с явлениями тепло- и массопереноса или с процессами разделения, улучшение управления технологическим тепловыделением, минимизацию внутренних неоднородностей внутри реакционного объема и т.д. К таким усилиям в том числе относятся подходы, основанные на применении динамических свойств катализаторов в вынужденных нестационарных условиях.

Тепловая нестационарность слоев катализа, в частности используется в технологии реверс-процессов для проведения различных экзотермических химических реакций между газообразными реагентами [1,2]. Эти процессы основаны на циклически повторяющихся реверсах направления течения газовой реакционной смеси внутри слоев твердого катализатора или некаталитического тепло regenerативного материала. Простейшая технологическая схема реверс-процесса приведена на рис.1а.

Реверс-процессы нашли широкое применение в процессах очистки отходящих газов от вредных примесей (более 1000 установок), окисления диоксида серы (около 20 промышленных установок), восстановления оксидов азота. Они также могут эффективно применяться для многих других реакций.

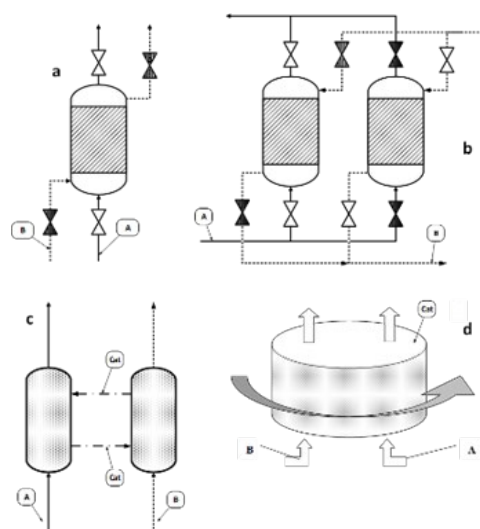
Максимальный эффект может быть достигнут при сочетании тепловой и концентрационной инерционности каталитических систем [2]. Такой подход открывает новые степени свободы для разработчиков каталитических процессов. В частности, в число таких процессов входят адсорбционно-каталитические и хемосорбционно-каталитические технологии, в которых отдельные стадии реакции технологически разделяются и осуществляются в различных условиях. Различные схемы для реализации сорбционно-каталитических процессов приведены на рис.1б.



In, Out – входной и выходной потоки газа соответственно, C/H – насадочный слой твердого катализатора (C) или инертного теплообменного материала (H).

A, B – реагенты, Cat – катализатор

а



б

Рис. 1. Технологические схемы реверс-процессов (а) и адсорбционно-каталитических процессов (б)

В целом, по сравнению со стационарными процессами, нестационарный подход может обеспечить:

- Снижение энергозатрат при переработке обедненного сырья
- Повышенная конверсия
- Повышенный выход целевых продуктов в термодинамически ограниченных реакциях
- Повышение селективности и выхода продукта в реакциях парциального окисления и окислительного дегидрирования.

К преимуществам следует также отнести существенное снижение капитальных затрат на каталитические установки и, как ни парадоксально на первый взгляд, упрощение технологических схем и повышение стабильности работы в изменяющихся условиях.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

Литература:

1. Ю. Ш. Матрос, Каталитические Процессы в Нестационарных Условиях. Наука, Новосибирск, 1987
2. A. Zagoruiko, L. Bobrova, N. Vernikovskaya, S. Zazhigalov. Reviews in Chemical Engineering, 2021; 37(1), pp.193–225

Дизайн эффективных фотокатализаторов окисления ароматических соединений под действием видимого света на основе TiO_2

Люлюкин М.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

lyulyukin@catalysis.ru

Фотокатализаторы – материалы, осуществляющие преобразование энергии падающего света оптического диапазона в энергию разрыва и образования химических связей в молекулах. Перевод фотокаталитических процессов от лабораторных методов к прикладным технологиям способствует решению задач на стыках областей энергетики, синтеза и экологии. Например, применение фотокаталитического окисления для деструкции молекулярных загрязнителей позволяет поддерживать качество воды и воздуха на безопасном уровне и обеспечивать рециркуляцию ресурсов в местах с их ограниченной подачей. Среди процессов полного окисления летучих органических соединений большой интерес представляет разрушение молекул из группы легких ароматических соединений ВТЕХ (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол). В особенности это касается бензола, имеющего наименьшее значение предельно допустимой концентраций в воздухе ввиду своей высокой токсичности. Однако, окисление таких молекул – сложный процесс, с особенностями адсорбции на поверхность катализатора и склонностью к накоплению замедляющих процессы фотоокисления углеродсодержащих отложений. Эти промежуточные продукты образуют изолирующий слой, который блокирует доступ света к катализатору и занимает все адсорбционные центры.

В настоящее время есть тенденции к расширению спектра действия фотокатализаторов. Это реализуется за счёт синтеза систем с узкой запрещённой зоной. Однако диоксид титана (TiO_2) всё равно остается востребованным катализатором окисления благодаря своей стабильности и относительно низкой стоимости. Чтобы TiO_2 был применим под видимым освещением, ему требуются дополнительные структурные или поверхностные модификации, включающие допирование (например, азотом). В то же время устранение накопления продуктов на поверхности и реализация цикла окисления также требует модифицирования катализатора. Получается, что создание эффективного фотокатализатора окисления ароматических соединений становится многопараметрической задачей, которая включает активацию материала видимым излучением, управление накоплением отложений на его поверхности и стабилизацию его активности в различных условиях. Недостаточно высокая эффективность в любом из этих аспектов приведёт к значительной потере активности.

В данной работе представлен комплексный подход к дизайну, синтезу, фотокаталитическому, фотоэлектрохимическому и физикохимическому исследованию катализаторов на основе TiO_2 . Показано как такой подход позволяет получать высокоактивные системы для окисления бензола, а также предлагать дальнейшие шаги по их улучшению.

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

Одноатомные и наноразмерные каталитические системы для органического синтеза

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
val@ioc.ac.ru, <http://AnanikovLab.ru>

Современные исследования в области катализа демонстрируют, что одноатомные и наноразмерные каталитические системы не являются статичными, а динамически взаимопревращаются в ходе реакций органического синтеза в растворе. Это явление, известное как "коктейльный катализ", подчеркивает сложную природу каталитических процессов, где молекулярные комплексы, кластеры и наночастицы могут сосуществовать и взаимодействовать, обеспечивая высокую эффективность и селективность [1, 2].

Ключевым примером служат палладиевые катализаторы, широко используемые в реакциях кросс-сочетания. Исследования показали, что даже хорошо охарактеризованные молекулярные комплексы содержат наночастицы палладия, которые активно участвуют в катализе [1]. В ходе реакции одноатомные центры Pd могут агрегировать в наночастицы. Наночастицы, в свою очередь, выделять атомы металла обратно в раствор, формируя динамическое равновесие. Подобное поведение наблюдается и для других металлов, включая Pt, Ni и Cu, что указывает на универсальность этого явления [2].

Важную роль в изучении таких систем играют современные методы *in situ* и *operando*, такие как электронная микроскопия, рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) и масс-спектрометрия. Специально разработанные подходы, например, метод "nanofishing" позволяет визуализировать наночастицы непосредственно в реакционной смеси, подтверждая их участие в катализе [1]. Эти подходы помогают раскрыть механизмы переноса металла и объяснить, почему традиционное разделение на гомогенный и гетерогенный катализ часто оказывается условным.

Практическое значение динамических каталитических систем заключается в их способности адаптироваться к условиям реакции, минимизировать дезактивацию и снижать загрузку металла. Например, в реакциях гидросилилирования на основе Pt было показано, что наночастицы и молекулярные комплексы работают совместно, обеспечивая высокую активность и селективность [2]. Это открывает новые возможности для разработки устойчивых и экономичных катализаторов для промышленного применения.

Таким образом, взаимопревращения одноатомных и наноразмерных каталитических систем представляют собой фундаментальное явление, которое необходимо учитывать при проектировании каталитических процессов. Дальнейшие исследования в этой области позволят создать более эффективные и экологичные методы органического синтеза.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-13-00387.

Литература:

- [1] Prima, D.O.; Vatsadze, S.Z. Cocktail-Type Catalysis: An Emerging Concept in Metal-Mediated Transformations. *Organometallics* **2025**, 44, 1337. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5c00117>
- [2] Egorov, M.P.; Lee, V.Y.; Alabugin, I.V. Cocktail of Catalysts: A Dynamic Advance in Modern Catalysis. *Chemistry* **2025**, 7, 109. <https://doi.org/10.3390/chemistry7040109>

Мембранные технологии выделения водорода

Передистов Е.Ю., Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций

им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

peredistov.eu@sut.ru

Мембранные технологии выделения водорода являются современным и эффективным методом выделения водорода из газовых смесей. Эти технологии основаны на использовании специальных мембран, которые позволяют селективно выделять водород, отделяя его от других газов, таких как азот, метан или углекислый газ. В зависимости от поставленной задачи мембранные технологии могут применяться в водородной энергетике, полупроводниковой промышленности, нефтехимии и др.

Для решения задачи по выделению водорода из газовых смесей, как правило, используются два типа мембран.

1. Полимерные мембраны — легкие, недорогие и простые в использовании. Они обеспечивают хорошую селективность при низких и средних температурах (до 200°C), что делает их популярными для промышленных установок по очистке газа и производству водорода [1].

Опыт полимерного материаловедения в области мембранного выделения водорода свидетельствует о том, что, как правило, в одном полимерном материале невозможно сочетание одновременно высокоэффективного и высокоселективного газоразделения.

Несомненными преимуществами полимерных мембран являются: низкая стоимость производства, простота установки и эксплуатации, а также возможность масштабирования.

При этом у полимерных мембран есть и ограничения: снижение эффективности при высоких температурах, чувствительность к химическим воздействиям и возможное ухудшение характеристик со временем, недостаточно высокая селективность по водороду.

Поэтому современные исследования направлены на разработку новых материалов с повышенной стойкостью и селективностью.

2. Металлические мембраны — обычно из палладия и его сплавов. Они отличаются высокой термической и химической стойкостью, способны работать при высоких температурах (до 600°C). Палладиевые мембраны обладают исключительной селективностью к водороду благодаря способности к абсорбции этого газа в металлическую решетку и его диффузии через металл [2].

Альтернативой мембранам из палладия и его сплавов являются мембраны на основе металлов 5-ой группы. Транскристаллический перенос водорода в них выше, чем в палладии, а стоимость ниже [3].

Преимуществами металлических мембран являются высокая механическая прочность, способность работать в условиях высокой запыленности и коррозии.

Недостатки металлических мембран включают их высокую стоимость, из-за использования драгоценных металлов, невозможность работать в среде, содержащей

каталитические яды, а также необходимость поддержания определенных температурных режимов для оптимальной работы.

Различные научные группы сосредоточены на разработке новых материалов, объединяющих преимущества обеих технологий. Например, создаются композитные мембраны, сочетающие полимерные слои с металлическими основами или наноматериалы с улучшенными характеристиками селективности и стойкости. Также ведутся работы по снижению стоимости металлических мембран за счет использования альтернативных сплавов или восстановления дорогостоящих элементов.

В целом, выбор между полимерными и металлическими мембранами зависит от конкретных условий эксплуатации: температуры, состава газовой смеси, требований к чистоте водорода и экономической целесообразности. В перспективе развитие технологий мембранного разделения будет способствовать более эффективному использованию водорода как экологически чистого энергоносителя.

Литература:

- [1] Рыжих В.Е., Белов Н.А., Новицкий Э.Г., Анохина Т.С., Banerjee S., Баженов С.Д. // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 6. С. 557-581.
- [2] Moss T.S., Peachey N.M., Snow R.C., Dye R.C. // International Journal of Hydrogen Energy. 1998. Vol. 23 (2), P. 99-106.
- [3] Kuzenov S.R., Alimov V.N., Busnyuk A.O., Bobylev I.V., Peredistov E.Yu, Livshits A.I. // Journal of Membrane Science. 2025. Vol. 727, P. 124099.

Катализаторы пиролиза углеводородов и хлорорганических отходов для получения углеродных нановолокон и композитов

Мишаков И.В.

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

mishakov@catalysis.ru

Углеродные нановолокна (УНВ) на протяжении долгих лет привлекают значительный научный и практический интерес вследствие уникального сочетания физико-химических свойств и структурных особенностей [1]. Разработка эффективных катализаторов синтеза УНВ открывает перспективы для создания технологии каталитического пиролиза природного и попутного газа с получением водорода, а также для переработки опасных отходов хлорорганического синтеза. В докладе будет изложен новый подход к получению Ni-содержащих катализаторов, в основу которого положено явление углеродной эрозии (УЭ) металлов. УЭ представляет собой необратимую дезинтеграцию массивных металлов (Fe, Co, Ni) и их сплавов в углеродсодержащей атмосфере при 400-800°C [2]. С другой стороны, в результате спонтанного разрушения сплавов формируется каталитическая система, представленная множеством дисперсных активных частиц роста углеродных нитей [3, 4].

Контролируемая углеродная эрозия открывает новые перспективы в области целевого синтеза углеродных наноматериалов, закреплённых катализаторов и гибридных композитов [3-5]. Регулируя состав и свойства сплава-предшественника, можно направлять процесс его дезинтеграции по пути создания УНВ и металл-углеродных композитов с желаемой структурой и функциональными свойствами. При этом выбор источника углерода для получения УНВ практически неограничен (углеводороды и их смеси, включая хлорзамещённые и т. д.), что определяет широкие возможности для настройки структурных особенностей и текстурных свойств получаемых углеродных наноматериалов и композитов.

В докладе будет дана систематизация работ, проводимых в области углеродной эрозии, используемой в качестве целевого способа синтеза УНВ и композитов. Будет показана перспектива использования 4-6-компонентных сплавов в качестве предшественников катализаторов для синтеза УНВ. Также будут обсуждены наиболее важные области практического применения УНВ и композитов на их основе.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00406-П, <https://rscf.ru/project/22-13-00406/>).

Литература:

- [1] Lee C. S. Nova Science Publishers, Inc. — 2018.
- [2] Grabke H. J. // Mater Corrosion. 2003. V. 54.
- [3] Popov A. A., Afonnikova S. D., et al. // Catalysts. 2023. V. 13.
- [4] Afonnikova S.D. et al. // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. № 6. P. 238.
- [5] Shvrtsov D.M., Bauman Y.I. et al. // Diamond Rel. Mater. 2025. V.154.

Возможности применения оксоанионных комплексов платины для приготовления гетерогенных катализаторов

Васильченко Д.Б., Ткаченко П.А.

*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
vasilchenko@niic.nsc.ru*

Для приготовления содержащих платину гетерогенных катализаторов широкое применение находят азотнокислые растворы гидроксида платины(IV) («нитрат платины», CAS). Ранее нами было показано, что формами существования платины в таких растворах являются аква-гидроксо-нитратные комплексы, некоторые из которых могут быть выделены в составе твердых кристаллических фаз [1]. Индивидуальные нитратокомплексы являются более удобными предшественниками для приготовления катализаторов нежели «нитрат платины», поскольку это стехиометрические вещества, стабильные на воздухе и не содержат свободной азотной кислоты [2]. Развивая данный подход, мы рассмотрели также сернокислые и карбонатные растворы гидроксида платины(IV) и существующие в них сульфато- и карбонатокомплексы [3,4]. Круг применений полученных каталитически-активных материалов включает такие процессы как разложение гидразин-гидрата, окисление СО, фотокаталитическая генерация водорода, дожигание сажи. В настоящей работе представлены обобщенные данные о методах приготовления гетерогенных моно- и биметаллических катализаторов, содержащих платину с использованием в качестве стартовых реагентов индивидуальных оксоанионных комплексов платины и их растворов. Во взаимосвязи с реакционной способностью этих реагентов рассмотрены различные препаративные подходы: хемосорбция, осаждение в виде малорастворимых солей, пропитка по влагоемкости и гидролитическое осаждение.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

Литература:

- [1] Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. №. 18. P. 10532.
- [2] Vasilchenko D., Topchiyan P., Berdyugin S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. №. 9. P. 6075.
- [3] Vasilchenko D., Tkachenko P., Tkachev S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. №. 25. P. 9667.
- [4] Vasilchenko D., Tkachev S., Tkachenko P. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. №. 24. P. 9732.

Подходы к созданию каталитических систем для селективной деполимеризации отходов полимеров

Дементьев К.И., Атласов В.Р., Максимов А.Л.

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

Устойчивым трендом развития мировой экономики в последние десятилетия является стремление к отказу от использования ископаемого углеродсодержащего сырья в энергетике и промышленном производстве. В качестве замены обычно рассматриваются растительная биомасса различных типов и улавливаемый техногенный диоксид углерода. Вместе с тем, объемы производства полиолефинов (и, соответственно, изделий из них) в 2022 году превысили 400 млн. т; крайне низкая степень переработки полимерных отходов привела к тому, что их накопленный объем составляет 4-5 млрд. т. Таким образом, отходы полимеров и, прежде всего, полиолефинов, являются еще одним потенциальным источником углеродсодержащего сырья для производства как топлив, так и химических продуктов. Для реализации этого потенциала необходимо создание новых технологий деполимеризации отходов.

Разложение полиолефинов протекает с заметной скоростью уже при температуре 380-400 °С. В результате обычно образуется смесь углеводородов (прежде всего, непредельных) широкого фракционного состава. Такие смеси вполне пригодны для дальнейшей переработки в каталитическом крекинге и гидрокрекинге с получением моторных топлив; научные задачи в этом направлении практически решены. Однако, экономического смысла такой способ переработки отходов не имеет из-за сравнительно высокой стоимости сбора, сортировки и транспортировки полимерных отходов.

Гораздо больший интерес вызывает получение исходных мономеров и прочих ценных химических продуктов из отходов полимеров. Для полистирола уже показано [1], что проведение флеш-термолиза в среде ароматических растворителей позволяет получить стирол и альфа-метилстирол с выходом до 95%. Применение катализаторов на основе цеолита Y позволяет с подобным же выходом получать этилбензол. Деполимеризация же полиэтилена и полипропилена требует другого подхода. Применение кислотных катализаторов для деполимеризации приводит к протеканию массы побочных реакций – изомеризация, циклизация, ароматизация. Более перспективным является использование катализаторов основного типа. Так, использование систем типа $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих металлические центры позволяет гладко проводить деполимеризацию полипропилена даже при низких температурах [2]. Недостатком таких систем является их быстрая дезактивация за счет окисления активного металла и его вымывания из катализатора.

Альтернативным подходом к деполимеризации полиолефинов является тандемная реакция дегидрирования-этенлиза, продемонстрированная на примере полиэтилена [3]. В рамках этого подхода дегидрирующий компонент катализует дегидрирование полимерных цепей, после чего запускается реакция метатезиса в присутствии этилена, приводящая к

ПЛ-8

образованию олефинов более низкой молекулярной массы по сравнению с исходным полиэтиленом. Тандемная деполимеризация успешно протекает на комплексах Ir и Rh; ведутся разработки гетерогенных катализаторов тандемного дегидрирования-этенлиза полиолеинов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 25-13-00557.

Литература:

- [1] K.I. Dement'ev et al. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2019, V.142, 104612.
- [2] R.J. Conk et al. // Science 385, 1322-1327 (2024)
- [3] K.V. Khopade et al. // Green Chem., 2024, 26, 10558-10566

Дизайн наноструктурированных катализаторов на основе природных и синтетических алюмосиликатов

Глотов А.П.

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

glotov.a@gubkin.ru

Одним из современных направлений развития гетерогенных катализаторов является создание наноструктурированных систем, при синтезе которых возможно направленно регулировать текстурные и структурные свойства, локализацию активного компонента и его характеристики. Использование подходов наноархитектоники для контроля свойств активных металлов на атомном уровне, создания систем с иерархической пористостью, гибридных материалов, в совокупности с методами компьютерного дизайна и применения искусственного интеллекта, все чаще используются научными группами и корпоративными центрами по всему миру для приготовления катализаторов с заданными свойствами: высокой активностью, селективностью и стабильностью. Традиционно для такого рода исследований выбирают «нанообъект», которому с использованием физических или химических воздействий придают заданные свойства. В качестве такого объекта в данной работе был выбран галлуазит – минерал группы каолина, 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 композитные материалы на основе природных и синтетических алюмосиликатов, применение которых в качестве компонентов катализаторов целесообразно с экономической точки зрения (галлуазит на порядок дешевле своих синтетических аналогов) и позволяют нивелировать различия в составе природных нанотрубок из разных месторождений.

В работе представлены исследования наноструктурированных катализаторов для процессов гидрооблагораживания бензина риформинга путем селективного удаления бензола, обессеривающих добавок к катализаторам крекинга вакуумного газойля, а также результаты изучения нанореакторов на основе галлуазита в гидродеоксигенации гваякола и эвгенола – модельных соединений продуктов термодеструкции лигнина. Рассмотрены стратегии синтеза функциональных материалов на основе галлуазита, в том числе, методы модификации внешней поверхности нанотрубок путем гидрофобизации. Предложены способы создания материалов типа «оболочка-ядро», путем направленного синтеза упорядоченного мезопористого оксида кремния снаружи или внутри нанотрубок галлуазита. Показано, что армирование галлуазитом мезопористого оксида кремния типа МСМ-41 приводит к увеличению прочности носителя как при воздействии СВЧ-излучения, в случае приготовления катализаторов гидрирования, так при термопаровой обработке

обессеривающих добавок к промышленному микросферическому цеолитсодержащему катализатору крекинга. Для катализаторов гидрооблагораживания бензина риформинга подобраны технологические параметры, обеспечивающие снижение содержания бензола до 0,7 – 0,9 %об. при потере октанового числа от 3,7 до 2,4 пунктов по сравнению с исходным сырьем.

На основе термодинамических расчётов, квантово-химического моделирования и результатов каталитических испытаний с использованием рутений-содержащих катализаторов, нанесенных на немодифицированные (HNT) и деалюминированные (HNT-t) нанотрубки галлуазита, установлены маршруты и предложен механизм гидродеоксигенации эвгенола. Для катализатора Ru/HNT с низкой кислотностью основным путем превращения эвгенола является гидрирование двойной связи, с селективностью по 2-метокси-4-пропилфенолу около 79% при температуре 180 °С и давлении водорода 3 МПа. Увеличение кислотности приблизительно в 3 раза для катализатора Ru/HNT-t существенно влияет на распределение продуктов при той же конверсии эвгенола, смещая селективность в сторону образования пропилциклогексана и 4-пропилциклогексанола (с селективностью 42% и 20% соответственно). Повышение давления водорода до 6 МПа не влияет на конверсию эвгенола и распределение продуктов для обоих катализаторов, но приводит к быстрому восстановлению рутениевой фазы в случае катализатора Ru/HNT. Увеличение температуры до 210 °С приводит к количественной конверсии эвгенола и повышает селективность по пропилциклогексану для обоих катализаторов (Ru/HNT – 38%, Ru/HNT-t – 78%), что объясняется преобладанием маршрута гидрирование-деоксигенация для Ru/HNT и маршрута деметоксилирование-гидрирование для Ru/HNT-t.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (24-79-10084) в части катализаторов гидрирования и за счет средств государственного задания (FSZE-2025-0002) в части гидродеоксигенации эвгенола.

Литература:

[1] Stavitskaya A., Rubtsova M., Glotov A., Vinokurov V., Vutolkina A., Fakhrullin R., Lvov Yu. // *Nanoscale Advances*. 2022, V.4, P. 2823-2835.

From the refinery to the oil reservoir: Application to in-situ upgrading of heavy crude oils

Ancheyta J.

1 – Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan, Russia

2 – ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México, 07738, México

jancheytaj@ipn.mx

Various commercially used petroleum refinery processes were found to be similar in concept than those employed for in-situ upgrading of heavy crude oils in reservoirs. The following similarities were identified: 1) in-situ hydrogen production uses similar idea than vacuum residue gasification, 2) in-situ solvent addition is comparable to the widely used solvent deasphalting, 3) in-situ hydrogen addition is like the well-known hydrogen addition technology, particularly almost identical to the slurry-phase hydrocracking, and 4) catalytic aquathermolysis is based on aquaconversion process. As example, Figure 1 presents the aquaconversion and catalytic aquathermolysis processes [1].

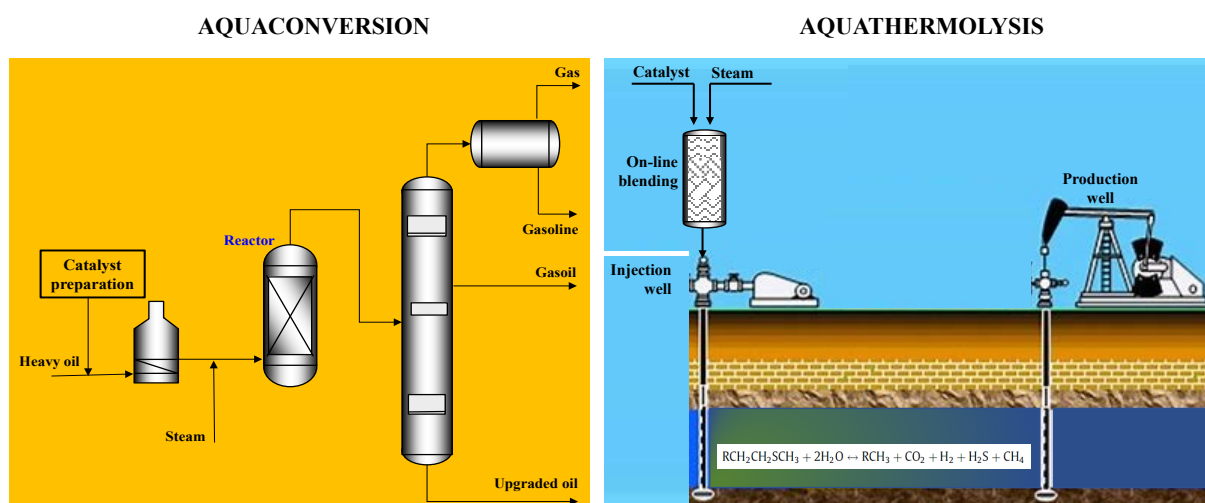


Fig. 1. Aquaconversion of heavy oils and in-situ catalytic aquathermolysis.

Although ex-situ and in-situ upgrading processes are similar in nature, the petroleum refinery processes make use of properly designed reactor, while in-situ upgrading technologies use the reservoir as a natural reactor. During in-situ upgrading, to monitor and control the conditions within the reservoir, particularly temperature and pressure, is not an easy task, while for ex-situ upgrading it is indeed much easier. It was recognized that among all technologies for in-situ upgrading, catalytic aquathermolysis only requires devices for the catalyst addition, while others use more sophisticated equipment, and it emerges as an attractive approach to reduce the heavy crude oil viscosity at values required for transportation, so that the recovery factor can be increased.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation № 21-73-30023 (extension) dated 22.05.2025, <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>

References:

[1] H. Shi, L. Ran, J. Ancheyta, In-situ upgrading of heavy crude oils inspired by ex-situ petroleum refining processes, *Fuel* 365 (2024) 131113

Разработка отечественных катализаторов вакуумного дегидрирования н-бутана

Климов О.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

klm@catalysis.ru

Бутадиен-1,3 (далее бутадиен) является основным мономером для производства синтетических каучуков общего и специального назначения, синтетических смол и волокон, технических пластиков и других материалов, необходимых в жизни современного человека. В промышленности бутадиен либо извлекают из газов пиролиза различного углеводородного сырья, либо получают путём дегидрирования н-бутана на алюмохромовых катализаторах [1]. Производство бутадиена в России ежегодно увеличивается и в настоящее время оно близко к 600 тыс. т./год, при этом почти половина этой величины покрывается двумя заводами ООО «СИБУР» в Тобольске и Нижнекамске, где используется технология вакуумного дегидрирования бутана (далее ДГБ) на алюмохромовых катализаторах неподвижного слоя (процесс Catadiene), ресурс работы которых составляет 2-4 года. В 2023 году поставки катализатора, применённого в процессе дегидрирования н-бутана из-за рубежа прекратились, что, с одной стороны, поставило отечественные заводы в критическое положение, а с другой – интенсифицировало отечественные разработки катализаторов для процесса Catadiene.

Процесс дегидрирования бутана проводится при температуре 580-625°C и давлении 0,14-0,26 бар. Катализатор быстро дезактивируется углеродистыми отложениями, которые легко удаляются посредством окислительной регенерации, что, однако, обуславливает циклическую работу реактора с продолжительностью цикла реакция – регенерация ~20 минут. Основной же проблемой процесса Catadiene является необратимая дезактивация катализаторов, обусловленная постепенным переходом хрома в форму термически стабильных неактивных в катализе соединений, что в конечном счёте приводит к остановке процесса и замене дорогостоящего катализатора.

Первые работы по разработке отечественного катализатора ДГБ в ИК СО РАН были в 2014 году инициированы ООО «НПК «Синтез», г. Барнаул и далее проводились при активном его участии. В ИК СО РАН проведены исследования, которые обобщены в [2]. В результате:

- подтверждены литературные данные [3], что основной причиной необратимой дезактивации катализаторов ДГБ является образование твёрдого раствора Cr^{3+} в Al_2O_3 , обозначаемого как $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$;

- для носителей алюмохромовых катализаторов показана двойственная роль люисовских кислотных центров (ЛКЦ), которые одной стороны интенсифицируют побочные процессы коксообразования, с другой – способствуют формированию активных Cr_2O_3 -подобных кластеров, что увеличивает активность и стабильность катализаторов;

- показано, что из носителей различной структуры ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) наибольшую стабильность катализаторов к необратимой дезактивации обеспечивает $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что обусловлено наименьшей подверженностью $\text{CrOx}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ к процессам спекания и образования твёрдых растворов $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$;

- показано, что обработка катализатора токе воздуха, содержащего 10 об.% водяного пара при 750°C приводит к снижению содержания Cr^{6+} вследствие восстановления олигохромат-

ионов в Cr^{3+} , кристаллизации аморфного оксида хрома (III) в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и тем самым снижает количество кокса, накапливаемого катализатором на стадии дегидрирования и, при небольшом снижении начальной активности резко повышает устойчивость катализатора к необратимой дезактивации;

- каталитические тесты в течении месяца (более 2000 циклов реакция-регенерация) образцов на основе $\text{CrOx}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при условиях, максимально приближенным к промышленным для процесса Catadiene, показали перспективность данной каталитической системы и позволили рекомендовать её в качестве прототипа для промышленного использования.

В ходе совместной работы коллектива, включающего ИК СО РАН, ООО «НПК «Синтез» и его промышленное производство ООО «ФОР-АЛЮМИНА», г. Яровое, ОАО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат», г. Ачинск, ОП ООО "РУСАЛ ИТЦ", г. Санкт-Петербург и при активном участии научного центра ООО «СИБУР-Инновации» и сотрудников ООО «ЗапСибНефтехим», г. Тобольск была проведена оптимизация химического и фазового состава, кислотных, текстурных, прочностных характеристик и способа приготовления, включающего приготовление гранулированного носителя и нанесённого катализатора. Отдельно следует отметить вклад специалистов ОАО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат», г. Ачинск, ОП ООО "РУСАЛ ИТЦ", г. Санкт-Петербург, которые совместно с ИК СО РАН оптимизировали технологию производства для получения продукции, максимально соответствующей требованиям к исходному компоненту для приготовления носителей катализаторов ДГБ. В результате разработана технология, описанная в [4], в соответствии с которой на мощностях ООО «ФОР-АЛЮМИНА» наработана первая партия катализатора ДГБ в количестве 175 тонн и в июне 2024 года загружена на первый блок установки ДГБ ООО «ЗапСибНефтехим», где и эксплуатируется по настоящее время. В 2025 году наработана и загружена на второй блок установки ДГБ ООО «ЗапСибНефтехим», вторая, аналогичная по массе партия катализатора. Однако, исследовательские работы над катализатором не остановлены, в 2025 году, в соответствии с пожеланиями ООО «СИБУР» технология оптимизируется и следующее поколение отечественного катализатора ДГБ планируется к наработке и промышленному использованию с 2026 года.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «НПК «Синтез». Исследования физико-химических свойств катализаторов выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № ББФ FWUR-2024-0037.

Литература:

- [1] Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chemical Reviews. 2014. V.114, № 20. P. 10613–10653
- [2] Назимов Д. А. Исследование влияния структуры алюмооксидных носителей на активность и стабильность алюмохромовых катализаторов стационарного слоя в реакциях дегидрирования парафинов C_4 : дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15. Новосибирск, 2020. 133 с.
- [3] Sanfilippo D. Dehydrogenations in fluidized bed: Catalysis and reactor engineering. // Catalysis Today. 2011. V.178. № 1. P.142–150.
- [4] Патент № 2828534 Российская Федерация, МПК В01J 21/04. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов в стационарном слое: заявл. 01.04.2024: опубл. 14.10.2024 / Ватутина Ю.В., Климов О.В., Парахин О.А., Пестов В.В., Чернов М.П.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция I. Механизмы и кинетика каталитических реакций

УД-I-1 ÷ УД-I-4

Секция II. Исследование катализаторов на атомно-молекулярном уровне

УД-II-1 ÷ УД-II-7

Секция III. Приготовление катализаторов

УД-III-1 ÷ УД-III-8

Секция IV. Катализ для газо- и нефтехимии, тонкого органического синтеза

УД-IV-1 ÷ УД-IV-5

Секция V. Катализ для энергоэффективных процессов, фото- и электрокатализ

УД-V-1 ÷ УД-V-3

Секция VI. Катализ для защиты окружающей среды

УД-VI-1 ÷ УД-VI-3

Спонсорский доклад

СД-1

Исследование кинетики сополимеризации пропилена и этилена на титан-магниевого катализаторах различного состава и морфологии

Гаркуль А.С., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

a_garkul@catalysis.ru

Тенденцией структуры бизнеса полипропилена является постоянное увеличение производства сополимерных марок. Введение сомономера (α -олефина) в состав гомополимеров пропилена позволяет более гибко управлять свойствами полимера, что открывает новые возможности и области применения. Несмотря на значимость и востребованность статистических сополимеров пропилена с небольшим количеством (до 5 мол. %) этилена, литературные данные о таких сополимерах ограничены, в основном, исследованиями состава сополимеров, а также кинетики сополимеризации на титан-магниевого катализаторах (ТМК) предыдущих поколений [1]. Детальные данные о влиянии состава и морфологии современных титан-магниевого катализаторов, используемых для получения статистических сополимеров пропилена с этиленом, на константы сополимеризации (сополимеризующую способность катализатора), в литературе практически не представлены. Эти данные играют значительную роль для целенаправленного регулирования свойств получаемых сополимеров пропилена с этиленом, и имеют важное практическое значение.

Целью настоящей работы является установление связи между составом и структурными характеристиками катализатора и его сополимеризующей способностью сополимеризации пропилена и этиленом на титан-магниевого катализаторах в условиях получения статистических сополимеров пропилена с этиленом.

Получены данные о константах сополимеризации (r_1 и r_2) пропилена с этиленом на ТМК с различным размером частиц и различной пористой структурой, а также катализаторов, содержащих в своем составе различные внутренние стереорегулирующие доноры: фталат, 1,3-диэфир и сукцинат. Найдено, что величина r_2 увеличивается при увеличении размера частиц фталатного катализатора с 12 до 25 мкм. В тоже время объем пор этого катализатора с размером частиц 12-14 мкм не влияет на величину r_2 . Установлено, что катализатор, содержащий в своем составе внутренний донор сукцинат, имеет более высокую сополимеризующую способность (более низкую величину r_2) по сравнению с фталатными и диэфирными катализаторами. В тоже время, при сополимеризации этилена с пропиленом константа сополимеризации r_1 не зависит от состава внутреннего донора.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037)

Литература:

[1] Zakharov V.A., Yermakov Y.I. // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 1979. V. 19. P. 67-103.

Пинцерные $\text{Ph}_2\text{ROSCOP}^{\text{Ph}}$ комплексы никеля(II) и платины(II) в электрокаталитических реакциях восстановления протонов до водорода и гидрирования левулиновой кислоты

Зимонин Д.В.^{1,2}, Кузин Н.Д.^{1,2}, Остапенко И.А.¹, Чудин О.С.¹, Верпекин В.В.¹, Бурмакина Г.В.¹

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

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

zimonind89@mail.ru

Одним из актуальных направлений развития металлокомплексного катализа в настоящее время является исследование пинцерных комплексов переходных металлов в различных каталитических процессах. Особый интерес представляет использование пинцерных комплексов в гидрировании продуктов переработки растительного сырья, одним из которых является левулиновая кислота (ЛК). В настоящее время известны единичные примеры успешного применения пинцерных комплексов иридия [1], железа [2] в гомогенных и рутения [3] в гетерогенных реакциях гидрирования ЛК до γ -валеролактона (ГВЛ). Однако, в литературе отсутствуют данные электрокаталитического гидрирования ЛК. В тоже время хорошо известны работы по электрохимическому восстановлению протонов до водорода (ЭВП) с участием пинцерных комплексов переходных металлов [4].

В настоящей работе исследована возможность применения новых пинцерных ($\text{Ph}_2\text{ROSCOP}^{\text{Ph}}$) комплексов Ni(II) и Pt(II) в реакциях электрокаталитического восстановления протонов до водорода и гидрирования ЛК.

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt, стеклоуглеродном (СУ) электродах и классической полярографии на р.к.э. изучены редокс-свойства комплексов ($\text{Ph}_2\text{ROSCOP}^{\text{Ph}}$)MX [M = Ni, X = I (**1**), OC(O)CH₃ (**2**), OC(O)CF₃ (**3**); M = Pt, X = CN (**4**), Cl (**5**), Br (**6**), I (**7**)] в ацетонитриле. Показано, что окисление **1-7**, в основном, зависят от природы атома металла, а восстановление – терминального лиганда. Предложены схемы их редокс-превращений. Окисление комплекса **1** на Pt и СУ электродах протекает в две последовательные одноэлектронные стадии с изменением степени окисления Ni(II) до Ni(IV), а **2** – в одну стадию до Ni(III). Комплексы платины **4-7** окисляются в одну двухэлектронную стадию при более отрицательных потенциалах, по сравнению с соединениями никеля **1-3**, с изменением степени окисления Pt(II) до Pt(IV). Комплексы **1-7** в зависимости от природы терминального лиганда восстанавливаются по разным механизмам: **1** – ECECE, **2, 3** – EECCE, **4 - 7** – ECE (E – электрохимическая, C – химическая стадия).

Для исследования способности комплексов **1-7** катализировать электровосстановление протонов до водорода изучены их редокс-превращения на СУ электроде в ацетонитриле с добавлением доноров протонов (HBF₄·Et₂O). Установлено, что стабильность и редокс-превращения **1-7** в присутствии протонов существенно зависят от природы терминального лиганда X. Комплексы Ni(II) и Pt(II) проявляют разную каталитическую активность. При этом комплексы Pt(II) показывают более высокую устойчивость и каталитическую активность. Предложен механизм ЭВП с участием пинцерных комплексов Pt(II) (Схема 1). Показано, что

УД-1-2

ключевой реакцией в этой схеме является кислотно-инициируемое (добавление $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) элиминирование терминального лиганда X в ацетонитриле с образованием интермедиата типа $[(^{\text{Ph}}\text{O}(\text{COP}^{\text{Ph}})\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NCMe}))]^+$, который непосредственно участвует в электрокаталитическом цикле восстановления протонов до водорода.

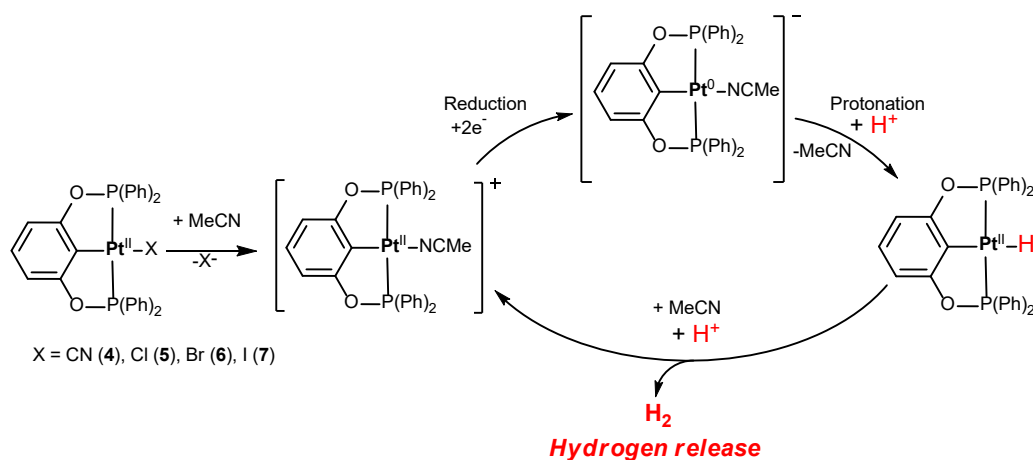


Схема 1. Механизм ЭВП в присутствии пинцерных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ 4-7

Для исследования способности комплексов **1–7** катализировать гидрирование ЛК методами ЦВА на Cu электроде, электролиза при контролируемом потенциале и высокоэффективной жидкостной хроматографии изучено электрохимическое восстановление ЛК в присутствии доноров протонов и комплексов. Ранее [5] было показано, что электрохимическое гидрирование ЛК на Cu в ацетонитриле в присутствии протонов протекает с образованием ГВЛ. В настоящей работе установлено, что ЛК в присутствии комплекса **1** восстанавливается на Cu электроде до валериановой кислоты (ВК), а **3** – с образованием ВК и ГВЛ (50:50). При использовании комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ **4–7** в процессе электрокаталитического восстановления наблюдается низкая конверсия ЛК из-за их высокой активности в каталитических реакциях ЭВП с выделением водорода. Таким образом, комплексы $\text{Pt}(\text{II})$ эффективны в процессах ЭВП, тогда как комплексы $\text{Ni}(\text{II})$ проявляют высокую активность в электрокаталитическом гидрировании ЛК.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021_0012). Авторы выражают благодарность Сычёву В.В. за анализ продуктов методом ВЭЖХ.

Литература:

- [1] Yi, Y. et al // *ChemSusChem*. 2018. V. 11(9), PP. 1474–1478.
- [2] Li, W., et al // *Green Chemistry*. 2012. V. 14(9), PP. 2388.
- [3] Park, K. et al // *ChemCatChem*. 2020. V. 13(2), PP. 695–703.
- [4] Lawrence M.A.W. et al // *Inorg. Chim. Acta*. 2024. Vol. 560. P. 121829.
- [5] Burmakina G.V. et al // *ChemPhysChem*. 2024. e202300900.

Закономерности протекания аэробного окисления 5-гидроксиметилфурфурола на биметаллических AuPd/CeZrO_x катализаторах

Тимофеев К.Л.¹, Харламова Т.С.¹, Метальникова В.М.², Водянкина О.В.¹

1 – Томский государственный университет, Томск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

kvintkl@gmail.com

Применение биомассы в качестве сырья является экологически и экономически перспективным подходом для синтеза различных ценных соединений, в том числе биоразлагаемых полимеров, таких как полиэтилен-2,5-фуранкарбоксилат (ПЭФ), обладающий очень близкой к полиэтилентерефталату (ПЭТ) термической и химической стабильностью [1]. Получение ПЭФ включает несколько ключевых стадий, одной из которых является окисление получаемого из биомассы 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) в 2,5-фурандикарбоновую кислоту (ФДКК) (Рис. 1). Регулирование степени превращения 5-ГМФ и выход целевого продукта возможно посредством подбора гетерогенного катализатора и условий катализа [2].

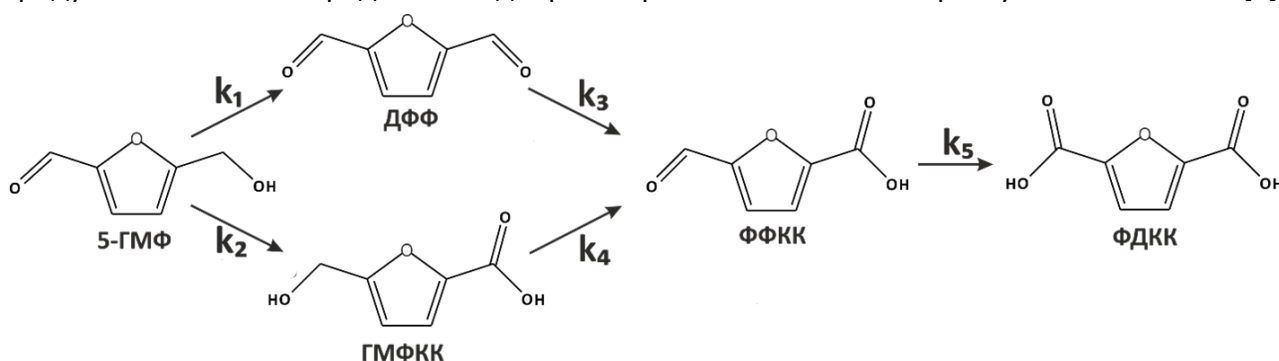


Рис. 1. Схема окисления 5-ГМФ

В настоящее время наиболее эффективным является использование гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов Au, Pt, Pd и др., отличающихся достаточно высокими активностью и стабильностью в сильнощелочных средах [3]. Дальнейшее улучшение катализаторов, содержащих благородные металлы, достигается комбинированием нескольких металлов, например, Au и Pd, сплав которых обладает выраженным синергическим эффектом [4, 5], позволяя проводить окисление 5-ГМФ в более мягких условиях. Однако, несмотря на большое количество работ, рассматривающих окисление 5-ГМФ на AuPd системах, большинство исследований проводится в сильнощелочных средах и сосредоточено непосредственно на эффективности катализаторов. Рассмотрению свойств катализаторов в слабощелочных средах, а также механизму и кинетике каскадного окисления, причинам дезактивации образцов, играющим важное значение при конструировании катализаторов, уделяется недостаточно внимания.

Данная работа направлена на изучение механизма, кинетики окисления 5-ГМФ и стабильности для AuPd/CeZrO_x катализаторов, в том числе в слабощелочных средах (8 ≤ pH < 12). AuPd/CeZrO_x катализаторы с разным мольным соотношением Ce:Zr (0:1, 0.25:0.75, 0.5:0.5, 0.75:0.25, 1:0) в носителе и Au/ZrO₂ и Pd/ZrO₂ образцы сравнения были получены восстановительным осаждением [5].

УД-1-3

На основании комплексного исследования, в том числе с использованием РФА, ПЭМ, РФЭС, кинетических исследований и квантовохимических расчётов, показано, что независимо от природы носителя в случае сплавных AuPd катализаторов наблюдается синергический эффект, в слабощелочных средах ($\text{pH} \sim 8$) сопровождающийся преимущественным превращением 5-ГМФ по гидроксильной группе, что обусловлено оптимальной связью кислорода с поверхностью металлических частиц в них. Показано, что носитель в этом случае практически не оказывает влияния на окисление 5-ГМФ по гидроксильной группе (k_1), а определяется природой металлических частиц (Рис. 2).

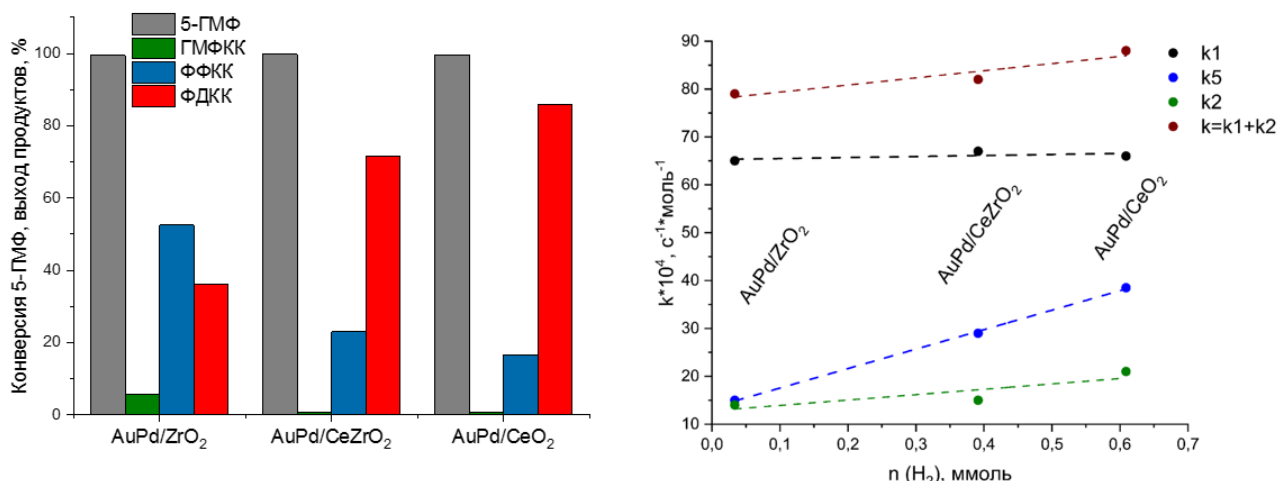


Рис. 2. Конверсия 5-ГМФ и выходы продуктов (слева) и зависимость удельных констант скорости различных стадий от количества H_2 , поглощенного при восстановлении носителя в поверхностных слоях (справа)

На основе данных ТПВ- H_2 , ЯМР и кинетических исследований, показано, что при окислении 5-ГМФ, а также образующихся 2,5-диформилфурана (ДФФ) и 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты (ФФКК) по альдегидной группе наряду с pH среды заметную роль играет природа носителя. Так, окисление ФФКК на коллоидных AuPd частицах при $\text{pH} \sim 8$ идет очень медленно [4], при этом в случае нанесенных AuPd/CeZrO_x систем наличие подвижного кислорода в Ce-содержащем носителе способствует более эффективному окислению ФФКК (k_5) (Рис. 2).

Исследование стабильности AuPd/CeZrO_x образцов показало, что, несмотря на высокую эффективность, AuPd/CeO₂ катализатор при повторном использовании быстро теряет свою активность. Результаты исследования причин дезактивации и подходы к повышению стабильности AuPd/CeZrO_x катализаторов будут представлены в докладе.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-30026.

Литература:

- [1] Jiang, L. et al. // Nat. Sustainability. 2020. V.3. P. 761-767.
- [2] Chen Y., Ge J. // Chinese Journal of Catalysis. 2025. V.71. P. 5-24.
- [3] Davis S.E. // Green Chemistry. 2012. V.14. P. 143-147.
- [4] Timofeev K.L. et al. // Applied Catalysis A: General. 2023. Vol.656. P. 119121-119131.
- [5] Kharlamova T.S. et al. // Reaction Chemistry & Engineering. 2024. Vol.9. P. 2691-2709.

Исследование кинетических особенностей и математическое моделирование процесса низкотемпературной паровой конверсии углеводородов на родий-содержащих катализаторах

Урлуков А.С.^{1,2}, Усков С.И.¹, Потемкин Д.И.¹, Хашпер А.Л.³, Губайдуллин И.М.³

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

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

aurlukov@mail.ru

На сегодняшний день сжигание попутного нефтяного газа (ПНГ) остается актуальной проблемой российской нефтедобывающей промышленности. ПНГ представляет собой смесь предельных углеводородов, добываемых на нефтяных месторождениях. Одним из наиболее перспективных способов эффективной утилизации ПНГ является использование его непосредственно на месторождении для выработки электроэнергии и тепла на малых электростанциях для обеспечения собственных нужд месторождения [1]. Использование исходного ПНГ в качестве топлива неприемлемо, поскольку он имеет высокое содержание C_{2+} -углеводородов, что может вызывать поломку двигателей внутреннего сгорания. Для решения этой проблемы предлагается использовать низкотемпературную паровую конверсию (НТПК) C_{2+} -углеводородов, входящих в состав ПНГ, с преимущественным образованием метан-водородных смесей [2], которые уже можно использовать в качестве топлива.

В настоящей работе были исследованы свойства высокодисперсных Rh катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония ($Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, $Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O_2$, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$), в НТПК модельных смесей ПНГ, содержащих этан и пропан в избытке метана. Катализаторы проявляли высокую стабильность, активность и обеспечивали полную конверсию «жирных» углеводородов в CH_4 , CO_2 и H_2 при $T = 320-350$ °C. Кроме того, конверсия пропана на Rh-катализаторах в диапазоне низких температур (200-300 °C) увеличивает концентрацию этана в реакционной смеси. Этан образуется в результате параллельной реакции гидрогенолиза пропана. Этан имеет более высокую теплоту сгорания, чем метан, и способен компенсировать негативное влияние разбавления углекислым газом и водородом на характеристики топливной смеси. Это уникальное свойство Rh-катализаторов позволяет получать в реакциях парового риформинга газовые смеси, содержащие определенное количество этана, что, в свою очередь, полезно для варьирования топливных свойств (низшей теплотворной способности, показателя Воббе, метанового числа) получаемых смесей. Далее было проведено математическое моделирование для более детального понимания кинетики процесса НТПК углеводородов на Rh катализаторов и оптимизации условий проведения этого процесса для получения смесей с приемлемыми характеристиками.

Была построена математическая модель процесса НТПК этана и пропана в присутствии катализатора 1 вес. % Rh/ $Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O_2$, представляющая собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ), описывающих кинетику процесса. В качестве основных реакций, протекающих в системе, были выбраны реакция взаимодействия

УД-1-4

углеводорода с водяным паром с образованием водорода и диоксида углерода, гидрогенолиз тяжелых углеводородов с образованием метана и метанирование диоксида углерода. Для решения полученной СОНДУ был реализован метод Рунге-Кутты 4 порядка [3]. Для получения кинетических параметров, минимизирующих сумму абсолютных отклонений расчётных концентраций от экспериментальных, был использован метод Нелдера-Мида [4]. Результаты моделирования демонстрируют удовлетворительное соответствие экспериментальным данным в рамках выбранной метрики.

Литература:

- [1] Uskov, S.I.; Potemkin, D.I.; Shigarov, A.B.; Snytnikov, P.V.; Kirillov, V.A.; Sobyanin, V.A. Chemical Engineering Journal. 368 (2019), 533-540
- [2] Zyryanova, M.M.; Snytnikov, P.V.; Shigarov, A.B.; Belyaev, V.D.; Kirillov, V.A.; Sobyanin, V.A. Fuel. 135 (2014), 76-82
- [3] Зенков А.В. Численные методы: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. 124 с.
- [4] Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.

Структуры Раддлесдена-Поппера $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ – планарные дефекты и их влияние на каталитическую активность в реакции окислительной конденсации метана

Горкуша А.С.^{1,2}, Иванова Ю.А.¹, Герасимов Е.Ю.¹, Исупова Л.А.¹, Цыбуля С.В.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

a.gorkusha@g.nsu.ru

Оксиды ряда Раддлесдена-Поппера (РП) $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ и др., $\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Nb}, \text{Cu}$ и др.) вызывают растущий интерес у материаловедов благодаря возможностям их применения в самых различных физико-химических приложениях. Например, соединения $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ активно изучаются как катализаторы окислительной конденсации метана (ОКМ) — процесса, который экономически выгоднее традиционных методов получения этана и этилена из природного газа. Функциональные свойства этих материалов во многом (а иногда и решающим образом) определяются их реальной структурой, включая возможные отклонения от идеального порядка и стехиометрии. Наряду с химическим составом, концентрация дефектов может служить важным параметром для тонкой настройки характеристик материала. Кристаллохимическая формула $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$ наглядно показывает, что такие структуры состоят из чередующихся слоёв: перовскитоподобных $n\text{ABO}_3$ и каменной соли AO . Однако в реальных материалах часто встречаются нарушения в последовательности слоёв, приводящие к появлению фрагментов с числом перовскитных слоёв, отличным от номинального. Подобные дефекты неоднократно наблюдались как в наших исследованиях (рис. 1), так и в работах других авторов с использованием электронной микроскопии [1, 2].

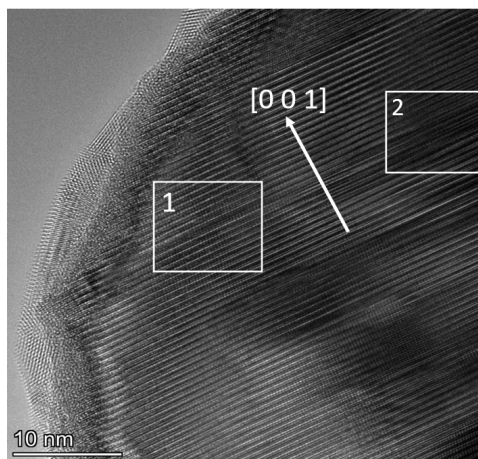


Рис. 1. Изображение ПЭМВР образца Sr_2TiO_4

Однако методы микроскопии не позволяют точно определить количественное содержание дефектов. Контроль и оценка содержания подобных дефектов в катализаторах ОКМ остается важной задачей, поскольку стронций, не включившийся в структуру, сегрегируется на поверхности частиц и влияет на их каталитические свойства.

Рентгеноструктурный анализ служит традиционным способом исследования кристаллического строения веществ. Дифракционные картины могут отражать даже незначительные отклонения от идеальной периодичности структуры. В частности, в наших

предыдущих исследованиях [3] было установлено, что дефекты в чередовании слоев вызывают характерные смещения отдельных дифракционных пиков. На основе этого явления для систем с малым количеством случайно распределенных планарных дефектов была предложена упрощенная методика оценки их концентрации по изменению межплоскостных расстояний для определенных hkl-отражений [4].

Дефекты чередования слоев в подобных системах могут существовать не только в виде одиночных случайно распределенных включений, но могут локально упорядочиваться и образовывать прослойки дефектной структуры в рамках матрицы основной фазы.

В рамках настоящей работы мы рассмотрели, как влияют корреляции в расположении дефектов чередования слоев на дифракционные картины первого члена ряда РП A_2BO_4 . Получены предварительные данные о влиянии способа синтеза на содержание дефектов и каталитическую активность Sr_2TiO_4 в реакции ОКМ.

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

Литература:

- [1] Gerasimov E. Yu., Rogov V. A., Prosvirin I. P., Isupova L. A., Tsybulya, S. V., 2019, Catalysts. **9**.
- [2] Gorkusha A. S., Tsybulya S. V., Cherepanova S. V., Gerasimov E. Y., Pavlova, S. N., 2022, Materials. **15**.
- [3] Gorkusha A.S., Cherepanova S.V., Tsybulya S.V., 2024, Journal of Applied Crystallography, **57**.
- [4] Gorkusha A. S., Tsybulya S. V., Cherepanova S. V., Shmakov A. N., Pavlova S. N., 2023, Journal of Structural Chemistry. **64**.

**Промотирующий эффект оксида вольфрама в реакции
селективного каталитического восстановления NO аммиаком
на нанесенных ванадий-титановых катализаторах**

Кремнева А.М.^{1,2}, Яшник С.А.¹, Сараев А.А.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.¹, Каичев В.В.^{1,3}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ЦКП «СКИФ», Институт катализа СО РАН, Кольцово, Россия

3 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия
kremneva@catalysis.ru

Оксиды азота (NO_x) являются токсичными веществами и оказывают негативное влияние на окружающую среду. В настоящее время для удаления оксидов азота из отходящих промышленных газов применяется метод селективного каталитического восстановления аммиаком (NH_3 -СКВ) до безвредного N_2 [1, 2]. Для данной реакции широко используются катализаторы на основе V_2O_5 и WO_3 , нанесенные на оксид титана благодаря их высокой активности, селективности N_2 и стабильности. Оксид ванадия является активным компонентом, но из-за его токсичности и активности в отношении нежелательного окисления SO_2 его содержание обычно составляет около 1-3 масс.%. Добавка оксида вольфрама в количестве около 10 масс.% является промотором и стабилизатором, которая увеличивает активность, расширяет температурный диапазон, в котором катализаторы являются селективными, и стабилизирует их площадь поверхности. Однако взаимодействие нанесенных оксидов ванадия и вольфрама с TiO_2 приводит к образованию поверхностных оксидных фаз со структурами, сильно отличающимися от структур соответствующих объемных оксидов [3]. В связи с этим остается актуальной задачей понять природу взаимодействия между оксидными компонентами на поверхности катализаторов V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 , и как WO_3 влияет на активность оксида ванадия в реакции NH_3 -СКВ.

Целью работы было исследование поверхностных активных центров катализаторов на основе нанесенных оксидов ванадия и вольфрама в реакции NH_3 -СКВ, а так же влияние добавки WO_3 на их каталитические свойства. В настоящей работе катализаторы 21% WO_3 / TiO_2 , 15% V_2O_5 / TiO_2 и 4% V_2O_5 -16% WO_3 / TiO_2 , были синтезированы методом пропитки по влагоемкости и охарактеризованы методами КР-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Определение электронного состояния атомов на поверхности катализаторов проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с предварительной обработкой в газовых смесях NH_3 , NO и O_2 при температурах от комнатной до 400 °С. Анализ промежуточных соединений и продуктов реакции NH_3 -СКВ был выполнен с помощью метода ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКС ДО) в режиме *in situ* в условиях реакции.

Методами КР-спектроскопии и ПЭМ установлено, что оксиды ванадия и вольфрама в исследуемых катализаторах распределены равномерно по поверхности носителя TiO_2 (анатаз); образование кристаллической фазы данных оксидов не наблюдается.

УД-II-2

Методом РФЭС установлено, что ванадий на поверхности катализатора V_2O_5/TiO_2 преимущественно находится в состоянии V^{5+} , а при добавлении оксида вольфрама, то есть на поверхности катализатора $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, ванадий находится преимущественно в состоянии V^{4+} , а также имеется небольшое количество V^{3+} . При наличии оксида вольфрама в составе катализатора увеличивается восстанавливаемость катионов ванадия, что может способствовать увеличению активности каталитической реакции. Исследования методом *in situ* ИКС ДО показали, что адсорбция NH_3 на катализаторе V_2O_5/TiO_2 может проходить на кислотных центрах Льюиса и Бренстеда. Однако при добавлении WO_3 значительно усиливается интенсивность полос, соответствующих кислотным центрам Бренстеда, а значит и увеличивается количество кислотных центров Бренстеда на поверхности катализатора $V_2O_5-WO_3/TiO_2$. Таким образом, было установлено, что эффект промотирования WO_3 в реакции NH_3 -СКВ на нанесенных ванадиевых катализаторах обусловлен присутствием на поверхности V^{4+} , что обеспечивает значительно большее количество кислотных центров Бренстеда, и тем самым значительно повышает эффективность восстановления NO_x .

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

Литература:

- [1] Topsøe N. Y. //Science. 1994. Т. 265. №. 5176. С. 1217-1219.
- [2] Kim Y., Lim O., Kim H. //Fuel. 2025. Т. 392. С. 134817.
- [3] Kompio, P. G., Brückner, A., Hipler, F., Auer, G., Löffler, E., Grünert, W. //Journal of Catalysis. 2012. Т. 286. С. 237-247.

Исследование влияния структуры твердых растворов $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ на каталитическую активность в реакции полного окисления метана

Жирнова А.С.^{1,2}, Смаль Е.А.¹, Федорова В.Е.¹, Симонов М.Н.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

zhirnova@catalysis.ru

Благодаря уникальным свойствам, таким как высокая химическая и термическая стабильность, гибкая кислородная стехиометрия, а также способности к замещению катионов марганца на катионы других переходных металлов, перовскитоподобные оксиды на основе LaMnO_3 стали перспективными катализаторами в области высокотемпературного окисления углеводородов. Эти соединения выделяются своей высокой активностью, что делает их многообещающими для применения в промышленности. Однако для того, чтобы полностью реализовать их потенциал, необходимы дальнейшие исследования и разработка оптимальных методов синтеза и активации.

В настоящей работе совокупностью физико-химических методов исследования (*in situ* РФА, ПЭМВР, СЭМ) была изучена структура ряда перовскитоподобных твердых растворов $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) со сверхстехиометричным содержанием Fe, синтезированных методом Пекини, и их полимерных предшественников. В реакторе проточного типа проводилось исследование каталитической активности твердых растворов в зависимости от содержания Fe в составе перовскита.

Исследование формирования структуры твердых растворов из полимерных прекурсоров с целью выявления условий кристаллизации проводились с помощью *in situ* РФА при различных температурах в разных средах (кислород, гелий). Образование окристаллизованной орторомбической фазы со структурой перовскита происходит при 650°C. Полученные СЭМ-изображения, демонстрирующие морфологию поверхности образцов, показали, что при увеличении температуры прокаливания происходит постепенная кристаллизация и формирование частиц перовскитной фазы с размерами порядка 100 нм.

Исследование методом ПЭМВР прокаленных при 800 °C образцов показало, что оксиды ряда $\text{LaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) являются практически однофазными твердыми растворами со структурой перовскита во всем диапазоне параметров замещения. Однако для составов с большим содержанием железа характерно обогащение поверхности катионами Fe. Исследование текстурных характеристик показало увеличение площади поверхности в зависимости от увеличения содержания Fe.

В ходе изучения каталитической активности в реакции полного окисления метана от состава твердых растворов в температурном диапазоне 400-600°C было показано, что зависимость степени конверсии метана от состава является нелинейной, наибольшей активностью обладает состав с $x = 0.1$, а наименьшей – с $x = 0.2$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Молодежного конкурса научно-исследовательских проектов НГУ «Рентгеновские, синхротронные, нейтронные методы междисциплинарных исследований».

Исследование каталитических свойств и стабильности моно- и биметаллических катализаторов 100-xPdxCu@UiO-66-NH₂ селективного восстановления 5-гидроксиметилфурфурола

Морилов Д.П.¹, Тимофеев К.Л.¹, Ларичев Ю.В.², Харламова Т.С.¹

1 – Томский государственный университет, Томск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

ejsinov@mail.ru

5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) является ключевой молекулой-платформой, получаемой из биомассы и служащей основой для синтеза широкого спектра ценных соединений, в том числе полимеров и биотоплив. Селективное гидрирование ГМФ до целевых продуктов, таких как 2,5-дигидроксиметилфуран (ДГМФ), является важным этапом в экологически устойчивой переработке биомассы, однако требует разработки высокоэффективных и стабильных катализаторов, способных минимизировать образование побочных продуктов глубокого гидрирования.

В представленной работе исследованы каталитические свойства и стабильность моно- и биметаллических катализаторов 1-xCu_xPd@UiO-66-NH₂-50, содержащих 2 масс. % металла – Cu и/или Pd, – нанесенного на металлоорганический каркасный полимер UiO-66-NH₂-50, модифицированный аминогруппами.

Полученные катализаторы и исходный Zr-МОКП были исследованы с использованием комплекса методов, включая рентгенофазовый анализ (РФА), КР- и ИК-спектроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота, импульсную адсорбцию СО и малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). Изучение каталитических свойств и стабильности образцов в реакции восстановления ГМФ водородом проводили с использованием реактора Parr 4560 (Parr, США) при 160 °С, 15 атм H₂, концентрации ГМФ 0,05 моль/л и мольном отношении ГМФ/металл 100.

Установлено, что в 1-xCu_xPd@UiO-66-NH₂-50 катализаторах происходит формирование Pd или биметаллических CuPd высокодисперсных частиц, стабилизированных за счет взаимодействия с аминогруппами линкеров, в порах UiO-66-NH₂-50, и частиц размером до 5 нм на внешней поверхности МОКП. Каталитические исследования показали, что наиболее активными являются образцы Pd@UiO-66-NH₂-50, 17Cu83Pd@UiO-66-NH₂-50 и 38Cu62Pd@UiO-66-NH₂-50. Для монометаллического образца Pd@UiO-66-NH₂-50 за 1,5 ч реакции при полной конверсии ГМФ селективности по ДГМФ и ДГМТГФ составили 17% и 55% соответственно, однако при этом наблюдался существенный вклад продуктов глубокого гидрирования. Биметаллический образец Cu62Pd@UiO-66-NH₂-50 показал за 1,5 ч как высокую конверсию >90%, так и высокую селективность по ДГМФ – 50%, при этом продуктов глубокого гидрирования не наблюдалось, в отличие от образцов с высоким содержанием палладия.

Исследование стабильности образца Pd/UiO-66-NH₂-50 в 5 последовательных циклах показало небольшое снижение активности гидрирования первых трех циклах, в частности,

УД-II-4

конверсия ГМФ снизилась до 95%, при этом селективность по ДГМФ возросла до 44%. В последующих циклах изменение активности не наблюдалось, что свидетельствует о достаточно высокой стабильности образца Pd/UiO-66-NH₂-50 после установления стационарного состояния, связанного с некоторой агломерацией и стабилизацией палладиевых частиц в пористом пространстве носителя. Для образца Cu₆₂Pd@UiO-66-NH₂-50 также была получена достаточно высокая стабильность после достижения стационарного состояния, результаты исследования будут представлены в докладе.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что использование модифицированного аминогруппами UiO-66-NH₂-50 позволяет получать активные и стабильные катализаторы на основе палладия для селективного гидрирования ГМФ в ценные продукты. При этом использование биметаллических CuPd систем позволяет повысить селективность по целевым продуктам.

Литература:

- [1] Choudhary V., Mushrif S. H., Ho C., Anderko A., Nikolakis V. // Am. Chem. Soc. 2013. T.135. C.3997
- [2] Chen, J.; Liu, R.; Guo, Y.; Chen, L.; Gao, H.// ACS Catal. 2014. T. 5. C. 722-733.
- [3] Timofeev K.L., Vodyankina O.V.// Reaction Chem. Engin. 2021. T.6(3). C. 418
- [4] Kong X., Zhu Y., Fang Z., Kozinski J. A., Butler I. S., Xu L., Song H., Wei X. //Green Chem. 2018. T.20. C. 3657.

Исследование адсорбционных и каталитических свойств высших боридов хрома и молибдена методами компьютерного моделирования

Радина А.Д., Квашнин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Aleksandra.Radina@skoltech.ru

На данный момент множество российских учёных сосредоточено на изобретении нового отечественного катализатора, который по эффективности являлся бы аналогом имеющихся, однако был бы дешевле за счёт отсутствия в его составе благородных или редкоземельных металлов.

Перспективными материалами для создания такого катализатора нового образца являются бориды переходных металлов. На данный момент показана их эффективность в ходе самых различных каталитических процессов, таких как преобразование водорода (HER), восстановление кислорода (ORR) и CO_2 (CO_2RR), преобразование кислорода (OER) и электрокаталитическое восстановление азота до аммиака. При том, каталитическая активность соединений в ряду боридов возрастает с увеличением концентрации бора в соединении [1]. Таким образом, наиболее перспективными с точки зрения катализа являются высшие бориды переходных металлов.

В более ранних работах, посвящённых данной тематике, было проведено комплексное исследование каталитической активности высшего бориды вольфрама (WB_{5-x}). В ходе исследования адсорбционных свойств поверхностей данного соединения было выявлено, что борная подрешётка принимает активное участие во всех адсорбционных и каталитических процессах, происходящих на поверхности [2]. Также была теоретически предсказана эффективность данного катализатора для различных реакций окисления, реакции восстановления CO_2 и получения водородного топлива, как в ходе разложения воды, так и в ходе разложения аммиака.

В дальнейшем полученные данные были подтверждены экспериментально в совместной работе с учёными из Института катализа им. Борескова СО РАН и Томского политехнического университета [3]. Показано, что в ходе фотокаталитического восстановления CO_2 каталитическая активность WB_{5-x} сопоставима с каталитической активностью Pt, а в ходе получения H_2 из водного раствора этанола выход продукта при нанесении WB_{5-x} возрастает примерно в 20 раз.

Так как WB_{5-x} является наиболее инертным среди высших боридов переходных металлов, было сделано предположение, что высшие бориды молибдена (MoB_{5-x}) и хрома (CrB_4) будут обладать более высокой каталитической активностью.

Так как на момент начала исследования была известна только кристаллическая структура MoB_{5-x} и CrB_4 , необходимо было установить стабильные поверхности данных соединений. В случае MoB_{5-x} для рассмотрения были выбраны высокосимметричные кристаллографические направления (001), (010), (100), (110), (101), (111), (130) и (201). В случае CrB_4 , обладающего более низкой симметрией, были выбраны направления (001), (010), (011), (100), (110), (101),

(201). В некоторых направлениях было сформировано по два образца – с преимущественным содержанием бора на поверхности и с большим количеством атомов металла, с целью выявления среди них наиболее энергетически выгодных. С целью выявления стабильных плоскостей, в программе VESTA из структур MoB_{5-x} и CrB_4 были получены образцы шириной 8-12 Å с вакуумом 10Å сверху и снизу, соответственно.

В дальнейшем при помощи VASP была проведена релаксация полученных поверхностей и рассчитаны их энергии Гиббса. Рассчитанные поверхностные энергии были использованы для построения Вульфа с помощью библиотеки Python WulffPack с целью выявления наиболее стабильных граней кристаллов MoB_{5-x} и CrB_4 . Для MoB_{5-x} такими гранями оказались Mo-(101), Mo-(100), Mo-(001) и Mo-(010), при том наибольшие по площади из них Mo-(101) и Mo-(010). Для CrB_4 наиболее стабильными являются поверхности Cr-(011) и Cr-(110).

Исследование адсорбционных свойств поверхностей MoB_{5-x} показало перспективность использования данного катализатора для различных реакций окисления, процесса разложения воды с целью получения водородного топлива и восстановления CO_2 . Также стоит отметить, что на поверхности MoB_{5-x} происходит диссоциация молекул N_2O , SO_2 и H_2S – токсичных газов, входящих в состав промышленных выбросов множества предприятий химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Исследование адсорбционных свойств поверхностей CrB_4 показало перспективность использования данного катализатора для различных реакций окисления и процесса получения водорода путём разложения аммиака. Аналогично MoB_{5-x} , на поверхностях CrB_4 происходит диссоциация молекул N_2O , SO_2 и H_2S .

Таким образом, в ходе данного исследования были выявлены стабильные поверхности MoB_{5-x} и CrB_4 и рассмотрены их адсорбционные свойства. Согласно полученными данным, каталитические свойства рассматриваемых соединений существенно отличаются от рассмотренного ранее WB_{5-x} , и их предполагаемая каталитическая активность превосходит каталитическую активность WB_{5-x} , что будет установлено в ходе дальнейших расчётов энергетических барьеров реакций на поверхностях рассматриваемых соединений.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 24-23-00125.

Литература:

- [1] Gupta S., Patel M.K., Miotello A., Patel N. //Advanced Functional Materials. 2020. Т 30. С. 1906481.
- [2] Radina A.D., Baidyshev V.S., Chepkasov I.V., Matsokin N.A., Altalhi T., Yakobson B.I., Kvashnin A.G. //Scientific Reports. 2024. Т. 14. С. 12788.
- [3] Yu. Kurenkova A., Radina A.D., Baidyshev V.S., Povalyaev P.V., Aidakov E.E., Yu. Gerasimov E., Mishchenko D.D., Zhurenok A.V., Ya. Pak A., Kozlova E.A., Kvashnin A.G. //Applied Surface Science. 2024. Т. 661. С. 160095.

In situ исследование селективного окисления метанола в формальдегид на серебре методами РФЭС и PM-IRRAS

Селиванова А.В., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
avselivanova@catalysis.ru

Формальдегид представляет собой важный продукт органического синтеза, широко применяемый в химической промышленности. Производство формальдегида основано на процессе окисления метанола с использованием серебряных катализаторов.

В данной работе представлены результаты *in situ* исследований окисления метанола на серебряном монокристалле Ag(111) с применением уникального метода ИК-Фурье спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации ИК-излучения (Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, PM-IRRAS). Данный метод достаточно новый и активно развивается в последние годы во всем мире [1,2]. Использование этого метода предоставляет новые возможности для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций путем проведения *in situ/ operando* исследований в широком диапазоне давлений от сверхвысокого вакуума до давления близкого к атмосферному. Особенность этого метода заключается в модуляции поляризации ИК-излучения, которая позволяет одновременно получать информацию об основных интермедиатах реакции, которые образуются на поверхности металла, а также о продуктах реакции и реагентах в газовой фазе при варьировании температуры, давления и состава реакционной смеси [1]. Фактически одновременно записывается спектр поглощения газовой фазы и спектр адсорбированных частиц. Установка оснащена специальным модулятором, который с определенной частотой меняет поляризацию падающего ИК излучения с *p*-поляризации (вектор электрического поля перпендикулярен поверхности) на *s*-поляризацию (вектор электрического поля параллелен поверхности) и обратно. При этом электрическое поле падающего инфракрасного излучения при взаимодействии с дипольным моментом молекулы в газовой фазе возбуждает колебания молекулы независимо от поляризации излучения, однако две взаимно перпендикулярные поляризации по-разному взаимодействуют с адсорбированными молекулами на поверхности металлических монокристаллов. Молекулы, адсорбированные на поверхности металлов, могут взаимодействовать только с *p*-поляризованным излучением, и более того, при этом возбуждаются только те колебания, у которых компонента дипольного момента адсорбированной молекулы перпендикулярна поверхности. При скользящем угле падения излучения на поверхности происходит усиление сигнала поглощения *p*-поляризованного ИК-излучения тонким слоем адсорбированных частиц на металлической поверхности при отражении, что позволяет наблюдать полосы колебаний адсорбированных молекул в ИК-спектрах. При этом удается избежать перекрытия слабых сигналов от колебаний адсорбированных частиц на поверхности с сильными сигналами поглощения молекул в газовой фазе даже при высоких давлениях. Также есть возможность анализировать состав газовой фазы и определять основные продукты

изучаемой реакции и конверсию реагентов. Метод РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) использовали для анализа чистоты поверхности монокристалла и для проведения *pseudo in situ* экспериментов окисления метанола на поверхности серебра, чтобы изучать состояние серебра, а также интермедиаты, адсорбированные на поверхности. Окисление метанола на Ag(111) проводилось в ИК-камере, после чего реакционную смесь откачивали и монокристалл перемещали с помощью манипулятора в РФЭС камеру, без контакта с воздухом, затем записывали спектры РФЭС. Такой подход позволяет «заморозить» состояние поверхности катализатора и исследовать его методом РФЭС.

Исследования селективного окисления метанола проводились при парциальном давлении метанола равном 6 мбар в диапазоне температур от 25 до 350°C при варьировании соотношения между метанолом и кислородом на специально разработанной установке [2]. Для записи PM-IRRAS спектров установка оснащена вакуумной камерой подготовки, в которой производится очистка поверхности монокристаллов и анализ методом РФЭС, и ячейкой «высокого» давления, используемой в качестве каталитического реактора, соединенной с ИК-Фурье спектрометром VERTEX 80v (Bruker Optic GmbH, Германия). Целью исследования являлось определение основных интермедиатов, образующихся при окислении метанола на поверхности серебра, их реакционной активности и стабильности. Показано, что серебро не окисляется в ходе реакции. Методом PM-IRRAS определены поверхностные интермедиаты и продукты в газовой фазе. Основными интермедиатами реакции селективного окисления метанола на серебре Ag(111) являются метокси-группы, формиаты, адсорбированный СО и карбонатные группы. При температурах выше 250°C обнаружено образование полиоксиметилена, продукта полимеризации формальдегида. Полученная информация об образованных интермедиатах на поверхности и продуктах в газовой фазе поможет в понимании деталей механизма селективного окисления метанола в формальдегид.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-73-00178.

Литература:

- [1] Rupprechter G. // *Advances in Catalysis*. 2007. V. 51. P. 133-263
- [2] Selivanova A.V., Kremneva A.M., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. // *Applied Surface Science*. 2021. V. 535. P. 147717:1-6.

Исследование адсорбции тетрафенилпорфирина ванадила на поверхности γ -, η -, χ - Al_2O_3 методом ЭПР

Четкова А.Г.^{1,2}, Трухан С.Н.^{1,2}, Мартьянов О.Н.²

1 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

a.chetkova@g.nsu.ru

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является высокочувствительным инструментом изучения поверхности материалов [1]. Как правило, этот метод применяется в режиме зондовой спектроскопии – спиновые зонды избирательно взаимодействуют с разными участками поверхности, давая уникальную информацию об особенностях микроструктуры и зарядового состояния поверхности [2]. Среди различных типов спиновых зондов, которые могут быть успешно использованы в области катализа, биохимии и смежных областях, особое место занимает ванадил, поскольку он образует прочные анионные, катионные и нейтральные комплексы с различными типами лигандов [3].

Одним из важнейших объектов в области катализа является оксид алюминия, который широко используется в качестве носителя для промышленно важных гетерогенных катализаторов. При всем многообразии выполненных работ по исследованию оксида алюминия различной природы приходится констатировать отсутствие исчерпывающей информации об особенностях взаимодействия целевых молекул с оксидной поверхностью катализаторов на основе оксида алюминия. Целью работы было развитие методики изучения поверхности различных фаз оксида алюминия с применением зондовой ЭПР-спектроскопии с использованием адсорбированных молекул тетрафенилпорфирина ванадила (VOTPP) в качестве спиновых зондов.

В результате проведённой работы предложена методика нанесения комплекса на оксид алюминия, позволяющая иммобилизовать и дифференцировать адсорбированные формы VOTPP. Выявлено, что VOTPP чувствителен к структуре поверхности различных фаз оксида алюминия, поскольку идентифицируемые по константам сверхтонкого взаимодействия формы VOTPP и их количество различаются для каждой фазы носителя. Методом DFT показана тенденция к уменьшению абсолютного значения констант СТВ при взаимодействии комплекса с кислыми центрами поверхности по мере увеличения их кислотности. При высоких температурах наблюдалась демеetalлизация комплекса на активных центрах поверхности, сопровождающаяся появлением радикальных частиц.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00208.

Литература:

[1] Yurpalov V. L., et al. Evaluation of the acidic properties of the B_2O_3 – Al_2O_3 and $\text{Pt/B}_2\text{O}_3$ – Al_2O_3 systems by spin probe EPR spectroscopy and their correlation with the occurrence of the joint hydroisomerization of heptane and benzene // *Kinetics and Catalysis*. — 2016. — Vol. 57. — No. 4. — P. 540–545.

- [2] Bedilo A. F., et al. Characterization of Electron-Donor and Electron-Acceptor Sites on the Surface of Sulfated Alumina Using Spin Probes // The Journal of Physical Chemistry C. — 2014. — Vol. 118. — No. 29. — P. 15779–15794.
- [3] Chasteen N. D. Vanadyl(IV) EPR Spin Probes Inorganic and Biochemical Aspects // Biological Magnetic Resonance: Volume 3 / eds. L. J. Berliner, J. Reuben. — Boston, MA : Springer US, 1981. — P. 53–119.

Высокодисперсные пористые сплавы кобальта как предшественники иерархических биметаллических катализаторов Co-M@УНВ

Варыгин А.Д.¹, Шивцов Д.М.², Веселов Г.Б.², Шубин Ю.В.¹

1 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

varygin@niic.nsc.ru

Пористые сплавы на основе кобальта, получаемые путем термолиза многокомпонентных предшественников – перспективные металлические материалы для производства катализаторов пиролиза легких углеводородов в составе попутного нефтяного газа (ПНГ) [1-5], являющегося одним из сопутствующих продуктов при добыче нефти. До недавнего времени ПНГ в подавляющем большинстве случаев сжигался на газовых факелах. Такой способ утилизации очевидно наносит вред окружающей среде и приводит к значительным потерям ценного углеводородного сырья. Поиск способов экологически безопасной утилизации ПНГ или его более глубокой химической переработки – одна из приоритетных задач современной нефтегазовой отрасли и энергетики. Одним из таких способов может выступить переработка ПНГ в водородсодержащий газ (ВСГ) путем каталитического пиролиза.

Металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) и сплавы на их основе являются эффективными катализаторами процесса разложения различных углеводородов. В качестве продуктов такой реакции образуются исключительно водород и углеродные нановолокна (УНВ), растущие на частицах катализатора. Основной движущей силой этого процесса является углеродная эрозия (УЭ), приводящая к диспергированию катализатора на более мелкие частицы. В результате УЭ металл или сплав «разрывает» на сплавные наночастицы, которые становятся центрами дальнейшего каталитического разложения молекул углеводорода, сопровождающегося ростом УНВ на этих частицах.

Преимущество использования высокодисперсных пористых сплавов в данном процессе обусловлено их структурой, представляющей собой сеть сплавных частиц, соединенных перемычками, и каналов. Подобная морфология облегчает доступ молекул углеводорода вглубь материала и увеличивает площадь контакта с газовой средой, приводя к более быстрой УЭ металла/сплава.

Выбор кобальтовых сплавов в качестве объектов исследования обусловлен идеей того, что полученные в ходе каталитического пиролиза композитные материалы Co-M@УНВ (где М – второй компонент исходного сплава) могут выступить основой для разработки новых иерархических катализаторов для других процессов, в том числе селективного гидрирования ацетилена в этилен. Также важно отметить многообразие каталитических свойств кобальта и его сплавов.

Под иерархическими катализаторами авторы подразумевают системы, состоящие из: (1) УНВ; (2) сплавных частиц катализатора, закрепленных в структуре волокна и изолированных друг от друга; (3) развитой пористой поверхности внутри частиц, получаемой за счет химического травления композитов после пиролиза (Рис. 1).

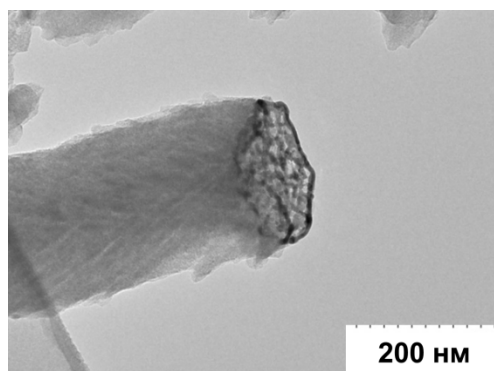


Рис. 1. Структура иерархического катализатора Co-Pd@УНВ.

Данный подход позволит получать каталитические системы, обладающие высокой активностью за счет развитой поверхности сплавных частиц и устойчивостью к спеканию за счет закрепления частиц в структуре волокна, а также обеспечит внедрение этих систем в единый цикл, где отработанный катализатор процесса пиролиза ПНГ может быть подвергнут обработке, позволяющей далее использовать его в качестве нового катализатора в других процессах, а не утилизировать или извлекать активный компонент катализатора с целью дальнейшей переработки.

В докладе представлена методика синтеза пористых сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x$ путем восстановительного термолиза специально приготовленных предшественников. В качестве металлов-добавок использовались: Cu, Ni, Pd, Pt. Предшественники представляли собой микрогетерогенные смеси, полученные совместным осаждением исходных соединений металлов в неравновесных условиях.

Полученные высокодисперсные пористые сплавы и композиты охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и др. и протестированы в реакции разложения различных углеводородных смесей и селективного гидрирования ацетилена, соответственно. На основе полученных данных выявлены закономерности во влиянии состава, морфологии и других параметров катализатора на его каталитическую активность в обоих процессах.

Благодарности: Работа была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, № 125021302133-1.

Литература:

- [1] A.A. Popov, Yu.V. Shubin, Yu.I. Bauman, P.E. Plyusnin, I.V. Mishakov, M.R. Sharafutdinov, E.A. Maksimovskiy, S.V. Korenev, A.A. Vedyagin, *Nanotechnology*. V.31 (49) (2020) 495604.
- [2] S.D. Afonnikova, A.A. Popov, Yu.I. Bauman, P.E. Plyusnin, I.V. Mishakov, M.V. Trenikhin, Yu.V. Shubin, A.A. Vedyagin, S.V. Korenev, *Materials*. V.15 (21) (2022) 7456.
- [3] S. Avisar, Ya. Shner, R. Abu-Reziq, I. Popov, A. Bino, *J. Alloys Compd.* 891 (2022) 161936.
- [4] Z. Cao, T. Zhou, Y.-L. Chen, J. Liu, D. Wang, W. Zhang, S.-S. Pang, Y. Zhao, *Adv. Mater. Interfaces*. 6 (2019) 1900381.
- [5] S.G. Peera, R. Koutavarapu, C. Liu, G. Rajeshkhanna, A. Asokan, Ch.V. Reddy, *Energies*. V.14 (5) (2021) 1320.

Pt-катализатор на основе иерархического силикоалюмофосфата SAPO-31 для гидроизодепарафинизации дизельного топлива

Зацепина Л.Д., Рубцова М.И., Глотов А.П.

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

zatsepinal.l@gubkin.ru

В условиях суровых климатических особенностей РФ актуальной задачей является разработка технологий производства низкозастывающих дизельных топлив. Перспективным процессом, улучшающим низкотемпературные свойства дизельного топлива, является каталитическая гидроизодепарафинизации (ГИДП), которая обеспечивает удаление линейных парафинов с сохранением выхода целевой фракции.

В данной работе представлены результаты сравнительного анализа Pt-катализаторов на основе классического и микро-мезопористого силикоалюмофосфатов типа SAPO-31, а также оценка их эффективности в процессе ГИДП модельного ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) и реального сырья. Особое внимание уделено разработке методики синтеза, направленной на создание иерархической структуры, сочетающей микропоры размером $5,4 \times 5,4 \text{ \AA}$, обеспечивающие структурную селективность по изомерам, и мезопоры, способствующие эффективному массопереносу. В качестве со-темплата для формирования мезопор в синтезе SAPO-31 использовали алюмосиликатные нанотрубки галлуазита (ГНТ).

Синтез материалов проводили по модифицированной методике [1]. Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (РФА, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ТПД- NH_3). Установлено, что введение галлуазита на стадии синтеза приводит к формированию материала с умеренной кислотностью ($190 \text{ мкмоль NH}_3/\text{г}$) и развитой системой мезопор (77 %). На основе синтезированных носителей были приготовлены бифункциональные платиносодержащие (0,5 % масс. Pt) катализаторы Pt/S-31 и Pt/S-31/ГНТ. Гидроизомеризацию n -гексадекана проводили на лабораторной установке проточного типа при давлении 3,5 МПа, ОСПС 3 ч^{-1} в диапазоне температур 300–400 °C.

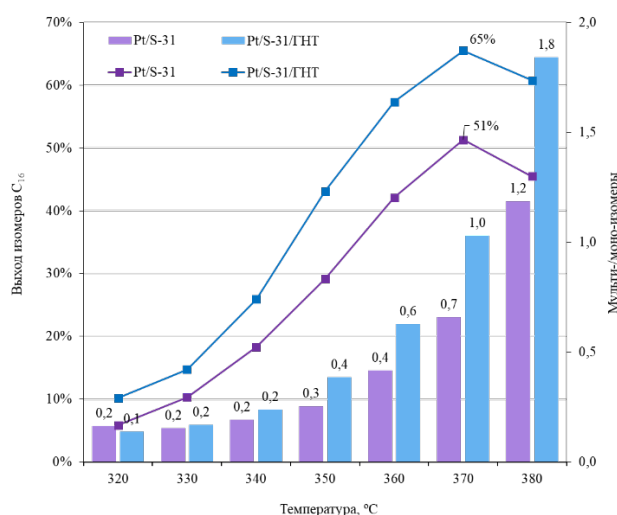


Рис. 1. Температурные зависимости выхода изо- C_{16} и соотношения мульти-/моно-изомеров

УД-III-2

Результаты испытаний катализаторов на модельном сырье показали значительное преимущество катализатора Pt/S-31/ГНТ по сравнению с микропористым Pt/S-31: увеличение общего выхода изомеров на 14 % и повышение селективности по мультиразветвлённым изомерам – наиболее ценным компонентам низкозастывающих дизельных топлив – на 10 % (рис. 1).

Испытания на гидроочищенном дизельном топливе (ГО ДТ), имеющем предельную температуру фильтруемости (ПТФ) – (минус) 5 °С, проводили при температуре 360 °С, давлении 3,5 МПа, кратности циркуляции (КЦ) $H_2/DT = 600$ нл/л и ОСПС 3 ч^{-1} . Фракции 120–к.к. гидрогенизатов, полученных на катализаторах Pt/S-31 и Pt/S-31/ГНТ, характеризовались ПТФ – (минус) 45 °С и – (минус) 51 °С соответственно при выкипании не более 10 % об. до 180 °С (табл. 1). Это позволяет отнести полученные продукты к арктическому дизельному топливу по ГОСТ Р 55475–2013. Более высокая эффективность катализатора на основе галлуазита вероятнее всего обуславливается наличием иерархической микро-мезопористой структуры и умеренной кислотностью носителя.

Таблица 1. Соответствие характеристик полученных продуктов ГИДП требованиям ГОСТ Р 55474–2013 [2]

Условия проведения процесса: $P_{H_2} = 3,5$ МПа, ОСПС = 3 ч^{-1} , КЦ (H_2/DT) = 600 нл/л, $T = 360\text{ °C}$				
Наименование показателя	Норма по ГОСТ		Фракция 120 °С – к.к.	
			Pt/S-31	Pt/S-31/ГНТ
Выход жидких продуктов, %	—		94,4	97,3
Перегоняется до 180 °С, % об.	не более 10		1,46	1,43
95 % об. перегоняется при T, °С	не более 360		348	349
T помутнения, °С	класс А–44 класс А–48	не выше –34 не выше –38	–39	–44
ПТФ, °С	класс А–44 класс А–48	не выше –44 не выше –48	–45	–51
T вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 30		56	58

Разработанный подход к синтезу катализаторов из доступного природного сырья – галлуазита, позволяет получать топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками, соответствующие требованиям для арктических сортов ДТ.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (шифр FSZE-2025-0002).

Литература:

- [1] Wu Q. et al. The hydroisomerization of n-hexadecane over Pd/SAPOs bifunctional catalysts with different opening size: Features of the diffusion properties in pore channels and the metal-acid synergistic catalysis // Fuel Processing Technology. – 2023. – Т. 244. – С. 107692.
- [2] ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия

Влияние способа хранения микроорганизмов *Paraccoccus yeei* на процесс формирования каталитически активных наноразмерных форм палладия в реакции кросс-сочетания

Каманина О.А., Рыбочкин П.В., Соромотин В.Н.
ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, Тула, Россия
o.a.kamanina@gmail.com

«Зелёный» синтез наночастиц палладия с использованием микроорганизмов — это более экономичная и щадящая альтернатива традиционным химическим и физическим методам. Тем не менее, хотя этот метод и обладает потенциалом, для его эффективного применения нужно оптимизировать условия выращивания микроорганизмов и их хранения. Ранее в нашем научном коллективе было показано [1,2], что возможно формирование наноразмерных форм палладия при использовании клеток микроорганизмов *Paraccoccus yeei* ВКМ В-3302. При этом показано [2], что клетки микроорганизмов должны быть жизнеспособными, а их повреждение ведет к неэффективному формированию наноразмерных форм палладия и их укрупнению в отличие варианта использования нативных микроорганизмов. Поэтому для получения и стабилизации наноразмерных форм палладия клетками микроорганизмов из водной среды были использованы бактерии *Paraccoccus yeei* сразу после культивирования и двух видов заморозки после -4°C и -20°C . Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой показано, что сорбция палладия при использовании бактерии *Paraccoccus yeei* составляет 4,4 масс.%, что важно учитывать при дальнейшем использовании получившегося биогибридного материала Pd/P.yeei в химических реакциях.

Ультратонкие срезы биогибридного материала Pd/P. yeei приготовленного из микроорганизмов свежевывращенных и выдержанных при -4°C и -20°C , изучали методом ПЭМ (Рисунок 1). Обработку микрофотографий провели с помощью нейросетей [3], что позволило оценить размер наночастиц Pd и построить их распределение по размерам.

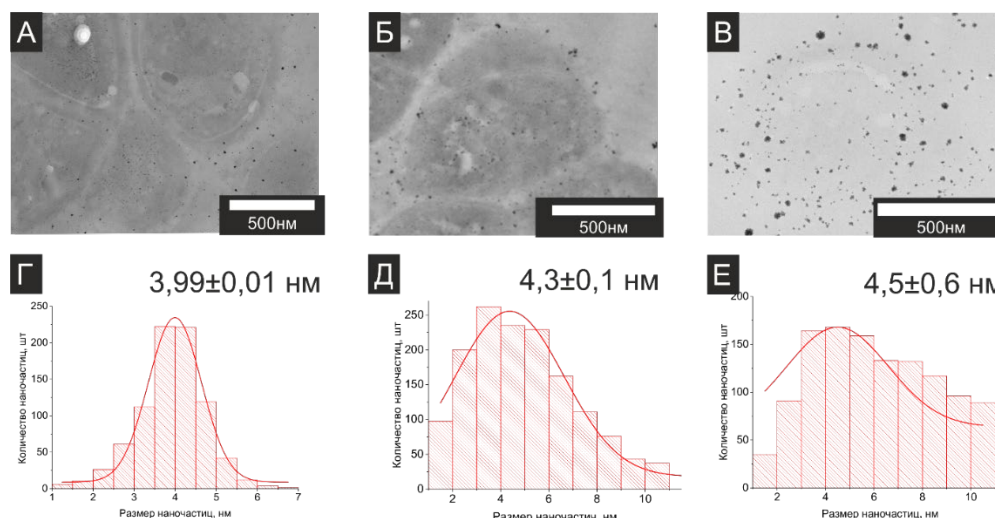


Рис. 1. Изображения, полученные ПЭМ, и распределения наночастиц Pd по размерам в биогибридном материале Pd/P. yeei, приготовленном из клеток бактерий: А–Г – без заморозки; Б–Д – после заморозки при -4°C ; В–Е – после заморозки при -20°C

УД-III-3

На изображениях ПЭМ клетки бактерий *P. yeai* представляют собой объекты серого цвета (при малой толщине среза светло-серого) с формой неправильного круга, диаметром около 0,5–1 мкм. Использование бактерий без заморозки дает узкое распределение наноразмерных форм Pd по размерам со средним диаметром $3,99 \pm 0,01$ нм (Рисунок 1Г), при этом при использовании замороженных микроорганизмов при формировании катализатора наблюдается уширение размера наноразмерных форм Pd (Рисунок 1Д и 1Е) со средним размером при -4°C и -20°C — $4,3 \pm 0,1$ нм и $4,5 \pm 0,6$ нм соответственно. Учитывая размеры наноразмерных форм Pd и их распределение по бактерии, биогибридный материал Pd/*P. yeai* можно назвать катализатором, а оценку его каталитической активности провести на модельных реакциях кросс-сочетания Мизороки-Хека (схема 1).

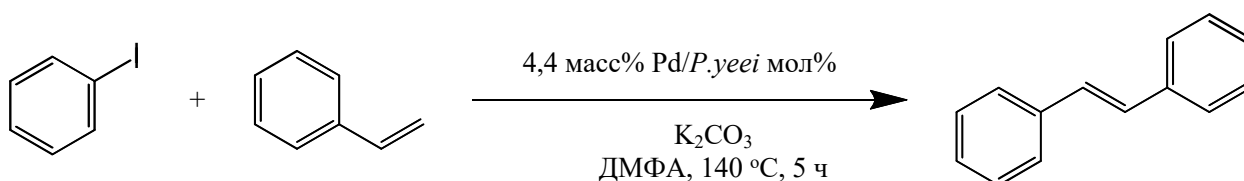


Схема 1. Условия реакций Мизороки-Хека

Выход продукта реакции при использовании для формирования катализатора клеток без заморозки составил 97 %, а в случае катализаторов, приготовленных из замороженных клеток при -4 и -20°C — 91 % и 67 % соответственно. Такое снижение активности катализатора Pd/*P. yeai* можно объяснить увеличением среднего размера формируемых наноразмерных форм Pd [4], что хорошо видно из рисунка 1. Следовательно, целостность мембраны и внутренних структур клетки необходима для эффективного формирования и стабилизации наночастиц Pd, что в свою очередь оказывает существенное влияние на активность катализатора в реакции кросс-сочетания.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10013, <https://rscf.ru/project/24-73-10013/>

Литература:

- [1] Rybochkin P. V et al. Aerobic bacteria-supported biohybrid palladium catalysts for efficient cross-coupling reactions // J. Catal. 2023. P. 115238
- [2] Kamanina O. et al. Sustainable Catalysts in a Short Time: Harnessing Bacteria for Swift Palladium Nanoparticle Production // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2025.
- [3] Bradski G. The OpenCV Library // Dr. Dobb's J. Softw. Tools. 2000
- [4] Chatterjee S., Bhattacharya S.K. Size-Dependent Catalytic Activity and Fate of Palladium Nanoparticles in Suzuki-Miyaura Coupling Reactions: research-article // ACS Omega. American Chemical Society, 2018. Vol. 3, № 10. P. 12905–12913

Биметаллические Ag-Pt/FeO_x катализаторы восстановления 4-нитрофенола

Кузнецов Т.А., Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск, Россия

tim.o.fey@mail.ru

В качестве сырья нитроароматические соединения широко используются для производства пестицидов, гербицидов, дезинфицирующих средств, красителей, фенолформальдегидных смол, фармацевтических препаратов и взрывчатых веществ. Большое количество нитроаренов используется в производстве аминокислот и аминокислотных соединений. В тоже время нитроароматические соединения считаются опасными из-за их способности накапливаться в воздухе, почве и воде, пагубно действуя на здоровье человека и рост растений [1]. Разработка способов получения катализаторов Pt/Fe₂O₃ и Pt-Ag/Fe₂O₃, в том числе с магнитными свойствами для реакции восстановления 4-нитрофенола, а также выявление факторов, определяющих структуру и свойства таких композитов, является актуальной задачей. Дешёвые и нетоксичные оксиды железа считаются идеальным материалом для изготовления катализаторов на основе наночастиц Pt с высокой каталитической активностью и многоразовым использованием. Известны системы, включающие как γ -Fe₂O₃ [2], так и Fe₃O₄ [3] в качестве носителей. Особую активность могут проявлять биметаллические катализаторы Ag-Pt/ γ -Fe₂O₃ [4]. Замена части дорогостоящей платины на серебро может позволить получить катализаторы не только более доступные, но и более активные за счёт синергетического действия двух металлов. Данная работа направлена на исследование влияния содержания платины в Pt/Fe₂O₃ и Ag-Pt/Fe₂O₃ катализаторах на их каталитические свойства в реакции восстановления 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении.

В ходе изучения влияния способа получения на каталитические свойства систем Ag/FeO_x в реакции восстановления нитрофенола было выяснено, что наиболее активными являются катализаторы Ag/Fe₂O₃, полученные пропиткой по влагеёмкости предвосстановленного в токе H₂/Ar при 250°C оксида железа раствором AgNO₃. В связи с чем метод предвосстановительной пропитки был использован для синтеза катализаторов Ag-Pt/Fe₂O₃. Носитель γ -Fe₂O₃ синтезирован методом соосаждения солей Fe²⁺ и Fe³⁺ водным раствором аммиака. Композиты Pt/Fe₂O₃ с разной массовой долей Pt были получены пропиткой Fe₂O₃ по влагеёмкости из раствора комплекса ((CH₃)₄N)₂[Pt₂(OH)₂(NO₃)₈] в ацетоне, и затем использованы в качестве носителя для синтеза катализаторов Ag-Pt/Fe₂O₃ пропиткой с предвосстановлением в токе H₂/Ar. Общее массовое содержание платины и серебра составляет 5%. Образцы исследованы физико-химическими методами анализа: низкотемпературная адсорбция азота, РФА, ТПВ-H₂. Каталитические свойства исследованы в реакции восстановления 4-нитрофенола в водных растворах при комнатной температуре и атмосферном давлении с использованием NaBH₄ в качестве восстановителя.

По данным РФА, размер кристаллитов носителя ~10 нм. Фазовый состав соответствует 85 % γ -Fe₂O₃ и 15% Fe₃O₄. Платина или оксиды платины в сериях Pt/Fe₂O₃ и Ag-Pt/Fe₂O₃ не

детектируются методом РФА, что свидетельствует о их высокой дисперсности и равномерном распределении на развитой высокодефектной поверхности носителя (в том числе на центрах Fe^{2+}). В образцах $\text{Ag-Pt/Fe}_2\text{O}_3$ серебро формируется в виде наночастиц серебра, формирующихся в результате окислительно-восстановительной реакции с центрами Fe^{2+} на поверхности предвосстановленного Fe_2O_3 носителя. По данным ТПВ- H_2 , платина в образцах $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ находится в виде прочно связанных с поверхностью структур PtO_x . При восстановлении H_2 вначале восстанавливается PtO_x и центры Fe-O-Pt (при 140 – 170 °С), а затем посредством спилловера водорода с платины на поверхность Fe_2O_3 происходит восстановление интерфейсных участков (при 160 – 250 °С). Для носителя восстановление $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ происходит только при 250 – 350 °С. С увеличением содержания Pt количество интерфейсных участков растёт, а сила взаимодействия с носителем уменьшается.

Константы скорости в реакции восстановления 4-нитрофенола для катализаторов $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ увеличиваются при возрастании содержания платины от 1,20 до 4,65 мин^{-1} . Очень высокая активность для этих систем связана с высокой дисперсностью платины. Наиболее хорошие результаты ($k = 4,65 \text{ мин}^{-1}$) получены для образца $2\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$, что связано с наиболее полной степенью использования поверхности и большего количества активных центров в этом образце.

В серии $\text{Ag-Pt/Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается резкое возрастание активности катализаторов при увеличении содержания платины от 0 до 0,5 % (от 0,757 мин^{-1} до 2,77 мин^{-1}). В дальнейшем, при возрастании массовой доли платины до 2 % наблюдается лишь незначительное увеличение эффективной константы скорости до 3,09 мин^{-1} . Введение 4,5% Ag в катализатор $0,5\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ ($k = 1,20 \text{ мин}^{-1}$) приводит к тому, что активность композита $4,5\text{Ag-0,5Pt/Fe}_2\text{O}_3$ ($k = 2,77 \text{ мин}^{-1}$) становится сопоставимой с катализатором $1\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ ($k = 3,53 \text{ мин}^{-1}$), то есть при этом соотношении Ag/Pt наблюдается выраженный синергетический эффект. При возрастании содержания платины активность растёт незначительно из-за спекания при восстановительной обработке в токе H_2/Ar при 180 °С.

Таким образом, высокой активности катализаторов $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ можно добиться при использовании в качестве носителя FeO_x , полученного методом соосаждения. Активность катализаторов $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Ag-Pt/Fe}_2\text{O}_3$ в реакции восстановления 4-нитрофенола возрастает при увеличении количества высокодисперсной платины. Серебро, нанесённое методом предвосстановительной пропитки, также обладает значительной каталитической активностью и способно частично заменить дорогостоящую платину.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-10152).

Литература:

- [1] Lu C. et al // Environmental Pollution. 2021. Т.283. С. 117-132.
- [2] Zhang P. et al // Catalysis Communications. 2017. Т.100. С. 214 – 218
- [3] Xu X. et al // RSC advances. 2023. Т.13. С. 13556 - 13663
- [4] Khasevani S. G., Taheri M., Gholami M. R. // Materials Chemistry and Physics. 2021. Т.261. С. 124 – 218

Сравнение механических, структурных и текстурных характеристик сферических носителей на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных MgO и CaO

Люлюкин А.П., Дубинин Ю.В., Яковлев В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
lyulyukin2@catalysis.ru

Традиционные технологии сжигания топлив и отходов характеризуются высоким уровнем выбросов вредных веществ, что приводит к значительному загрязнению окружающей среды и ухудшению здоровья населения. В этом контексте, разработанная в Институте катализа СО РАН технология сжигания в кипящем слое катализатора приобретает особую актуальность благодаря своей высокой экологической безопасности: присутствие катализатора глубокого окисления, равномерное распределение температуры и концентрации по слою, а также относительно низкие температуры проведения процесса позволяют существенно снизить выбросы вредных веществ в атмосферу.

Особо важным параметром для материалов, используемых в реакторах с кипящим слоем, является их механическая прочность. Частицы материала в процессе их эксплуатации в кипящем слое испытывают постоянные столкновения между собой, со стенками реактора, газораспределительной решеткой. Такой процесс также интенсифицируется и при фазовых изменениях материала или дорогостоящего катализатора. В работе [1] отмечена принципиальная значимость высоких прочностных характеристик материалов в кипящем слое.

Известными подходами к упрочнению сферических алюмооксидных носителей может быть модификация оксидами щелочноземельных металлов, таких как CaO и MgO. В работе [2] исследовалась модификация алюмооксидных носителей оксидами Ca и Mg путем введения их предшественников непосредственно в суспензию с последующим жидкостным формованием. Влияние же таких добавок на упрочнение при введении их методом пропитки готового сформованного носителя ранее не рассматривалось.

В данной работе проведено сравнительное исследование модифицированного оксидами кальция и магния сферического носителя на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). На основании полученных данных были определены корреляции между способом и условиями приготовления и прочностными свойствами получаемых систем.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

Литература:

- [1] Teixeira P., Bacariza C., Mohamed I., Pinheiro C.I. //Journal of CO2 Utilization. 2022. Т.61. С.102007.
- [2] Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. //Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 1998. №.50. С.1-80.

Селективная гидродеоксигенация стеариновой кислоты на смешанных оксидах CoMgAlO_x

Маркелова А.В., Непомнящий А.А., Булучевская Л.А., Лавренов А.В.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,

Омск, Россия

alyacorny@gmail.com

Компоненты дизельных топлив, получаемые путем каталитической гидродеоксигенации масложирового сырья, не содержат в своем составе гетероатомных соединений, ненасыщенных и полиароматических углеводородов, обладают высокими значениями цетановых чисел, в связи с чем по эксплуатационным и экологическим характеристикам превосходят как традиционные дизельные топлива нефтяного происхождения, так и дизельные топлива на основе продуктов переэтерификации растительных масел.

В качестве катализаторов гидродеоксигенации масложирового сырья обычно используют металлы, их оксиды или сульфиды, активные в реакциях гидрирования, нанесенные на пористые носители. Катализаторы на основе переходных металлов (Co, Ni и т.д.) находят широкое применение для гидродеоксигенации масложирового сырья в связи с их низкой стоимостью по сравнению с благородными металлами, а также высокими показателями активности и стабильности.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой уникальную группу неорганических соединений основной природы и привлекают внимание как потенциальные предшественники катализаторов гидродеоксигенации масложирового сырья. Благодаря своей структуре СДГ позволяют в широких пределах варьировать соотношение гидрирующих и кислотно-основных свойств конечного катализатора, определять доминирующие направления превращений и селективность процесса гидродеоксигенации.

В работе исследовано влияние соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в составе Co-Mg-Al-катализаторов, полученных термической обработкой соответствующих слоистых двойных гидроксидов, а также условий предобработки на выход и состав продуктов, полученных при осуществлении процесса гидродеоксигенации стеариновой кислоты в автоклаве (210-270°C, 4МПа).

Показано, что рост содержания Co в образцах, прошедших окислительную и восстановительную обработку при 500°C, приводит к уменьшению размера частиц кристаллических фаз и увеличению доли аморфного вещества, обусловленное частичным переходом Co^{2+} в металлическое состояние (Рис.1а). С ростом температуры прокаливания катализатора в составе образцов увеличивается доля шпинелей типа CoAl_2O_4 , Co_2AlO_4 и MgAl_2O_4 , что затрудняет восстановление и приводит к образованию более крупных частиц кобальта (Рис.1б).

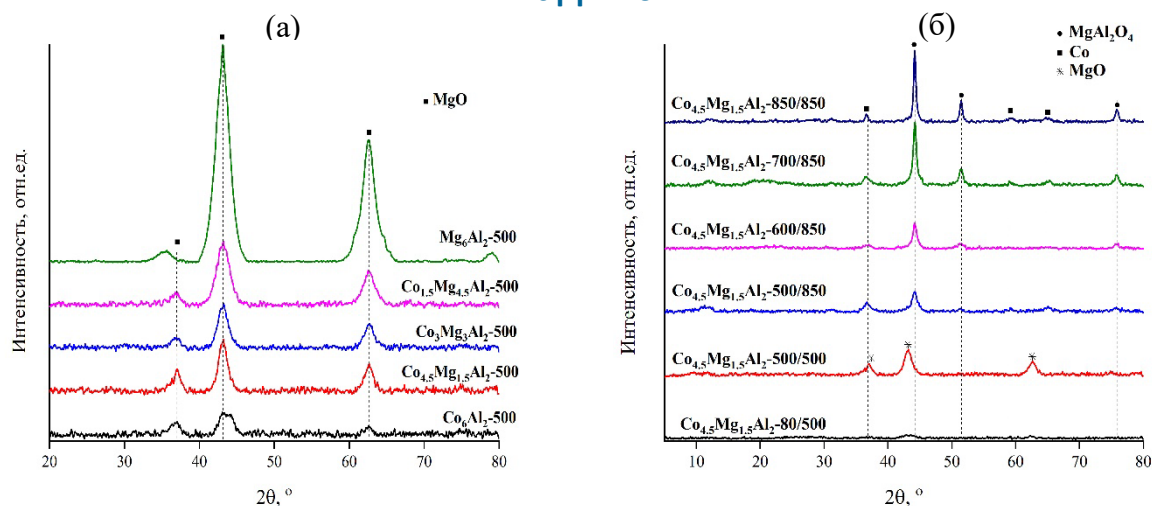


Рис. 1. Диффрактограммы $\text{Co}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ -катализаторов, отличающихся составом (а) и условиями предобработки (б).

Увеличение соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ в катализаторах приводит к росту степени превращения стеариновой кислоты, а также к возрастанию вклада реакций декарбонилирования/декарбоксилирования, протекающих как на металлических частицах Co , так и на основных центрах, связанных с MgO (Рис. 2а).

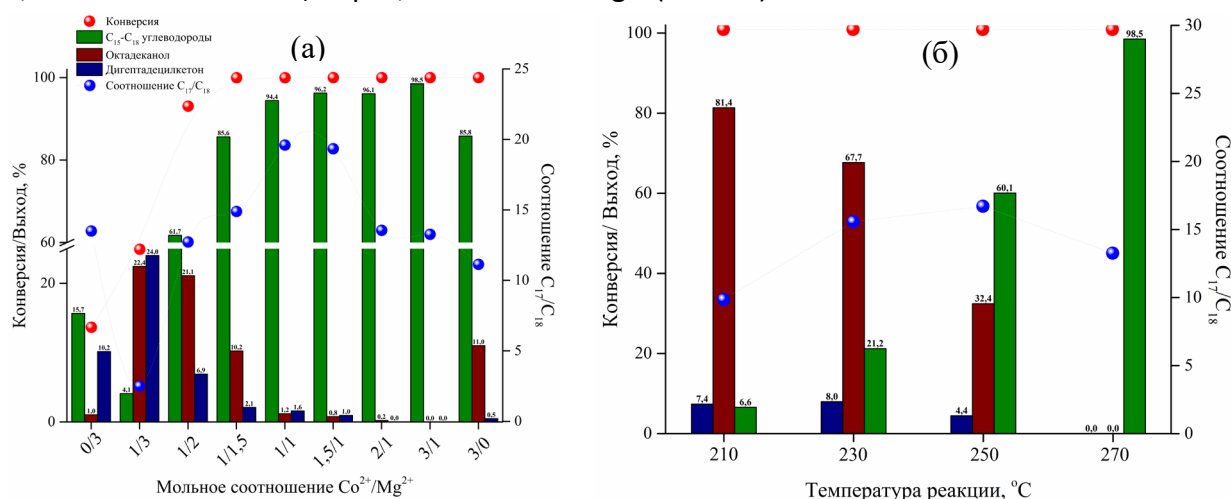


Рис. 2. Влияние соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (а) и температуры реакции для $\text{Co}_{4.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_2$ -катализатора (б) на степень превращения стеариновой кислоты, выход и соотношение основных продуктов в процессе гидродеоксигенации.

При низких содержаниях Co основными направлениями превращения стеариновой кислоты являются гидрирование до октадеканола и образование дипептадецилкетона. Увеличение доли октадеканола в продуктах при снижении температуры реакции указывает на то, что на первом этапе происходит гидрирование стеариновой кислоты до жирного спирта на металлических центрах катализатора даже при низкой температуре с высокой степенью превращения кислоты. Дальнейшее превращение октадеканола в алканы $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ протекает медленнее из-за высокой энергии активации и становится ярко выраженным только при повышенных температурах (Рис. 2б).

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24–23–20109, <https://rscf.ru/project/24-23-20109/>, а также гранта в форме субсидии, предоставленной из бюджета Омской области.

Применение метода лазерного испарения для дизайна высокодефектных катализаторов дегидрирования алканов на примере ZrO_2

Нашивочников А.А., Костюков А.И., Зайцева Н.А., Снытников В.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

mataiassaiatam17@gmail.com

Ежегодно растущий спрос на низшие олефины стимулирует активное развитие процессов каталитического дегидрирования легких алканов в качестве способа получения алкенов. В то же время, высокая стоимость используемых сегодня в промышленности платиновых и токсичность алюмохромовых катализаторов способствуют поиску новых, более экономически и экологически выгодных каталитических решений для данного процесса. В последние несколько лет в качестве катализаторов дегидрирования внимание исследователей привлекли диоксид циркония и другие «нестехиометричные» оксидные материалы, в которых каталитическая активность и количество активных центров напрямую зависят от числа кислородных вакансий в кристаллической решетке оксида. Диоксид циркония уже сегодня демонстрирует каталитические характеристики, практически не уступающие современным промышленным катализаторам дегидрирования [1]. Однако до настоящего момента дизайн для получения ZrO_2 -катализаторов дегидрирования с заданными свойствами не применялся и, как следствие, взаимосвязь множества структурных характеристик ZrO_2 и его каталитической активности все еще остро нуждается в активном изучении.

В настоящем исследовании [2] впервые методом лазерного испарения был синтезирован ZrO_2 -катализатор дегидрирования легких алканов. Использование окислительной ($\text{Ar} + \text{O}_2$), восстановительной ($\text{Ar} + \text{H}_2$, $\text{He} + \text{H}_2$) и инертной (Ar , He) газовых сред во время синтеза позволило получить образцы ZrO_2 различного стехиометрического состава. Методами РФА и БЭТ установлено, что катализаторы представлены частицами с преимущественно тетрагональной фазой ZrO_2 и удельной поверхностью $\sim 90\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$. С помощью ПЭМ показано, что наночастицы характеризуются сферической формой со средними размерами 8-9 нм.

Согласно результатам ЭСДО, H_2 -ТПВ и NH_3 -ТПД, состав атмосферы во время синтеза позволяет управлять как количеством кислородных вакансий, так и кислотно-основными свойствами ZrO_2 -катализаторов: на кислотность образцов в первую очередь влияет основной буферный газ – образцы, полученные в Ar -содержащих атмосферах, демонстрируют большую кислотность по сравнению с ZrO_2 (He) и ZrO_2 ($\text{He} + \text{H}_2$). В то же время, добавка H_2 или O_2 к основному буферному газу позволяет регулировать стехиометрический состав и, следовательно, количество активных центров катализатора.

На примере реакции дегидрирования изобутана при 580°C показано, что синтезированные катализаторы демонстрируют высокую активность и селективность, а также стабильность как минимум в течении 35 циклов реакции/регенерации. При этом выход изобутилена более чем в 1.25 раз выше для образцов, полученных в восстановительной атмосфере на протяжении всей длительности реакции. Максимальная конверсия и

УД-III-7

селективность достигаются для большинства образцов через 10 минут реакции, что связано с генерацией кислородных вакансий непосредственно в процессе проведения реакции дегидрирования. Максимальное значение выхода изобутилена 45% через 10 минут реакции демонстрирует образец ZrO_2 ($\text{Ar} + \text{H}_2$) за счет высокого содержания кислородных вакансий. Однако образец ZrO_2 ($\text{He} + \text{H}_2$) демонстрирует максимальный выход продукта 49% уже через 5 минут реакции – вследствие наибольшего количества кислородных вакансий в структуре данного образца стадия активации катализатора не наблюдается.

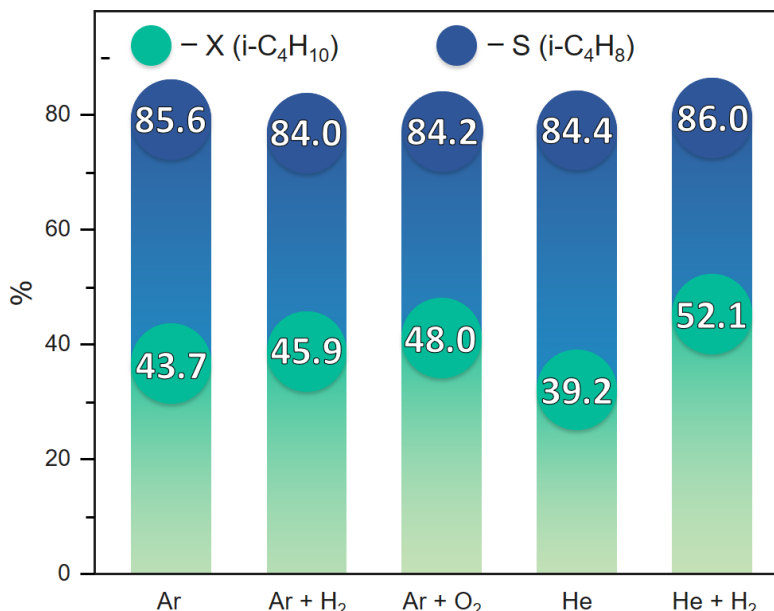


Рис. 1. Максимальные значения конверсии по $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ и селективности по $i\text{-C}_4\text{H}_8$ в реакции дегидрирования $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ в зависимости от среды во время синтеза.

На основе полученных результатов был сделан вывод, что каталитическая активность ZrO_2 -катализаторов определяется именно количеством кислородных вакансий, а не восстанавливаемостью катализаторов, как считалось ранее в литературе [3,4], что открывает принципиально новый взгляд на подходы к дизайну, а также на условия эксплуатации ZrO_2 -катализаторов дегидрирования. В докладе также будут обсуждаться результаты исследования размерных эффектов на структурные и каталитические свойства ZrO_2 -катализаторов дегидрирования.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 24-23-20066.

Литература:

- [1] Otroshchenko T.P., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. // Catalysis Science & Technology. 2017. V. 7. P.4499-4510
- [2] Nashivochnikov A.A., Kostyukov A.I., Zaitseva N.A., Pochtar' A.A., Panchenko V.N., Sokovikov N.A., Zhuzhgov A.V., Lysikov A.I., Cherepanova S.V., Snytnikov V.N. // Fuel. 2025. V.381. NPart C. P. 133515:1-10
- [3] Zhang Y., Zhao Y., Otroshchenko T., Han S., Lund H., Rodemerck U., Linke D., Jiao H., Jiang G., Kondratenko E. // Journal of Catalysis. 2019. V. 371. P.313-324
- [4] Otroshchenko T., Bulavchenko O., Thanh H., Rabeah J., Bentrup U., Matvienko A., Rodemerck U., Paul B., Kraehnert R., Linke D., Kondratenko E. // Applied Catalysis A, General. 2019. V. 585. P.117189

Гидрирование нитроароматических соединений на Ni-содержащих катализаторах

Утьева С.О.^{1,2}, Бухтиярова М.В.¹, Нуждин А.Л.¹, Пахарукова В.П.¹, Герасимов Е.Ю.¹,
Бухтиярова Г.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия
s.uteva@g.nsu.ru*

Ароматические амины используются в производстве множества продуктов химической промышленности, среди которых красители, полиуретаны, арамиды, эпоксидные резины, лекарства, пестициды и антисептики [1,2]. Основным методом получения различных ароматических аминов является каталитическое восстановление нитроароматических соединений [1,2]. В таких процессах широко используются медные, никелевые, платиновые и палладиевые катализаторы [1,3]. Разработка катализаторов на основе никеля является наиболее перспективной из-за меньшей стоимости предшественников в сравнении с благородными металлами, а также большей активностью никелевых катализаторов в сравнении с медными. В качестве носителя обычно выступают $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или SiO_2 . Основным методом синтеза подобных каталитических систем является пропитка из раствора нитрата никеля [4]. Общеизвестно, что активность и стабильность металлических наночастиц в реакциях гидрирования органических соединений определяется дисперсностью частиц активного компонента [4]. Поэтому оптимизация условий синтеза и нанесения активного компонента играют важную роль в исследовании Ni-содержащих катализаторов. Синтез катализаторов с использованием аммиачного комплекса в качестве предшественника активного компонента является перспективным методом получения катализаторов с высокой дисперсностью и малым размером частиц никеля.

Синтез образцов никельсодержащих катализаторов осуществлялся методом пропитки по влагеёмкости носителя из раствора аммиачного комплекса и методом испарения аммиака. Аммиачный комплекс никеля готовили растворением основного карбоната никеля раствором, содержащим концентрированный раствор аммиака и карбонат аммония. В качестве носителей выступали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Полученные образцы сушили при 140°C в течение 16 часов с последующим прокаливанием при 350°C в течение 6 часов. Содержание никеля во всех образцах составляло около 12 вес.%. Согласно рентгенофазовому анализу, в образцах после прокаливания присутствует фаза NiO, область когерентного рассеяния которой составляет 2.5-4.5 нм в зависимости от метода приготовления и носителя, что подтверждается данными метода ПЭМ, согласно которым средний размер частиц оксида никеля находится в диапазоне 2-5 нм. Следует отметить, что никель равномерно распределен по оксиду алюминия. Согласно данным H_2 -ТПВ (Рис. 1), в образцах присутствуют формы оксида никеля, различающиеся степенью связывания с носителем. При этом легче восстанавливается

УД-III-8

образец, приготовленный методом пропитки на SiO_2 . Кроме того, фаза шпинели NiAl_2O_4 отсутствует в образцах, приготовленных на оксиде алюминия.

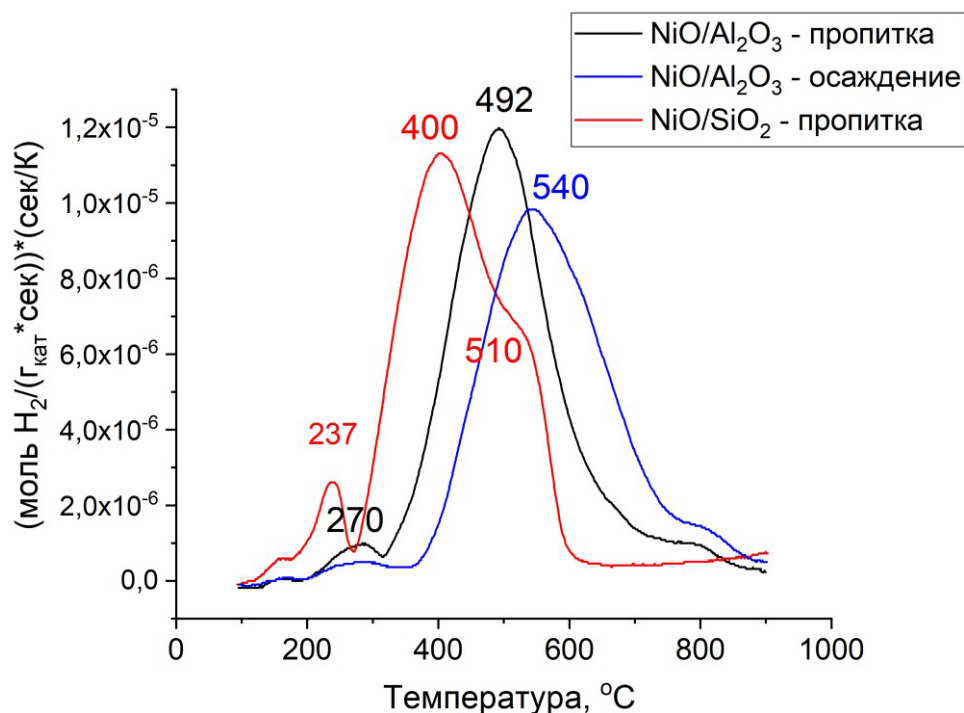


Рис. 1. H₂-ТПВ Ni-содержащих образцов

Исследование каталитической активности в реакциях гидрирования нитроароматики было проведено на таких субстратах, как нитробензол и динитробензол. Гидрирование нитробензола проводилось при температуре 100 °С в течение 6 часов на образце, приготовленном методом пропитки на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выход анилина составил около 98%. При проведении реакции гидрирования динитробензола в течение 6 часов при температуре 100 и 80 °С и давлении 10 бар (H_2 – 100 мл/мин, субстрат в растворителе – 0.5 мл/мин) дезактивация катализатора не наблюдалась, а выход мета-фенилендиамина составил около 99%. Однако при смягчении условий происходили дезактивация катализатора и образование побочных продуктов реакции. Наибольшую стабильность при длительной работе в течение 6 часов показал Ni-содержащий катализатор, нанесенный на SiO_2 , что может быть связано с меньшим содержанием кислотных центров на носителе.

Литература:

- [1] Kahl T. et al. Aniline //Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2011
- [2] Smiley R. A. Phenylene-and toluenediamines //Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2000. – P. 25-360
- [3] Porter H. K. The Zinin reduction of nitroarenes //Organic reactions. 2004. V. 20. P. 455-481.
- [4] Beswick O. et al. //Catalysis Today. 2016. V. 273. P. 244-251.

Исследование влияния температуры на процесс улавливания примесного кислорода из газовых углеводородных смесей с помощью сорбентов состава M/Al_2O_3 ($M = Ni, Cu$)

Бородаевский М.М.^{1,2}, Дубинин Ю.В.¹, Яковлев В.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

mbm@catalysis.ru

Отсутствие строгого регулирования содержания кислорода в транспортируемых газовых углеводородных смесях, приводит к преждевременной деградации используемых трубопроводов и высвобождению больших объемов метана, являющегося не только экономически ценным ресурсом, но и опасным парниковым газом [1]. Перспективной технологией для удаления примесных количеств кислорода является использование твердых сорбентов на основе переходных металлов, нанесенных на инертный носитель (Al_2O_3) [2].

Данная система позволяет проводить процесс очистки в циклическом режиме: стадия улавливания кислорода чередуется со стадией регенерации твердого материала в атмосфере водорода при нагреве до температур (200-300 °C) [3]. Улавливание кислорода может протекать с высокой скоростью при комнатной температуре, однако подобные условия приводят к существенному ограничению сорбционной емкости образца вследствие поверхностного характера взаимодействия. Увеличение сорбционной емкости образца может быть достигнуто путем увеличения загрузки активного компонента, что, однако, никак не влияет на степень его использования. Альтернативным подходом к увеличению сорбционной емкости является увеличение температуры стадии адсорбции кислорода. Увеличение сорбционной емкости объясняется интенсификацией процесса диффузии атомов кислорода через оксидную пленку, что приводит к ускорению скорости роста оксидной пленки на поверхности активного компонента.

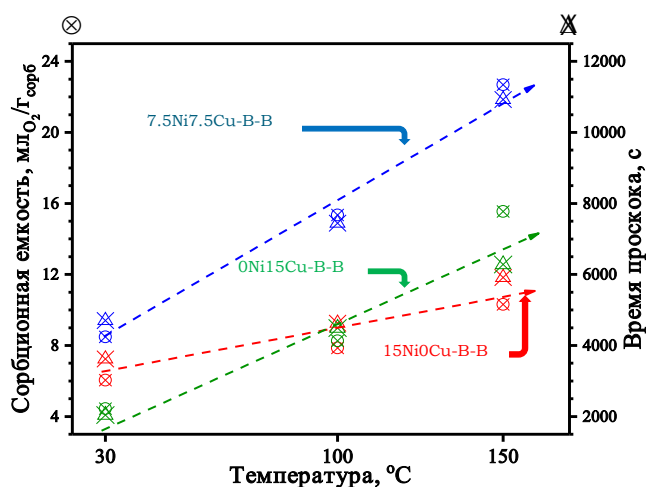


Рис. 1. Температурная зависимость сорбционной емкости нанесенных сорбентов в зависимости от температуры улавливания кислорода

УД-IV-1

В ходе исследования была охарактеризована серия твердых сорбентов M/Al_2O_3 ($M=Ni,Cu$) методами рентгенофазового анализа (РФА), импульсной хемосорбции CO и O_2 (ИХ), температурно-программируемого восстановления и окисления (ТПВ- H_2 , ТПО- O_2). Полученные образцы были также исследованы в проточной системе в условиях различной температуры стадии улавливания кислорода.

Полученные результаты, представленные на рисунке 1, указывают на более значительную температурную зависимость сорбционной емкости в случае монометаллических нанесенных медных сорбентов ($0Ni15Cu-B-B$), нежели в случае монометаллических нанесенных никелевых сорбентов ($15Ni0Cu-B-B$). Данное наблюдение связывается с возможностью протекания дополнительной стадии перехода оксида меди (I) в оксид меди (II) при температуре $\sim 100^\circ C$, что подтверждается результатами ТПО- O_2 . В то же время смешанные медно-никелевые сорбенты ($7.5Ni7.5Cu-B-B$) проявили высокую сорбционную емкость при комнатной температуре, характерную для монометаллических никелевых сорбентов, и значительную зависимость от температуры стадии улавливания кислорода, характерную для монометаллических медных образцов (увеличение сорбционной емкости от $8 \text{ мл } O_2/g_{\text{сорб}}$ при комнатной температуре до $24 \text{ мл } O_2/g_{\text{сорб}}$ при $150^\circ C$).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

Литература:

- [1] Jones, R., McIntush, K.E., Wallace, C.B. Oxygen Removal from Natural Gas Systems // Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 20 - 23 февраля 2011 г. Норман, 2011. С. 1-1
- [2] Bartholomew C.H., Farrauto' R.J. Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts // Journal of catalysis. – 1976 – Том 45 – С. 41–53;
- [3] Rynkowski, J. Temperature-Programmed Reduction of $CuO-NiO/Al_2O_3$ Catalysts. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (1982);

Гидродеоксигенация компонентов бионефти в присутствии микро-мезопористых цеолитсодержащих катализаторов

Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Абрамов Е.С., Юркин Е.П., Глотов А.П.
 Российский государственный университет нефти и газа (национальный
 исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
 gleb.zasypalov@mail.ru

Иерархические микро-мезопористые цеолиты представляют особый интерес в качестве носителей для катализаторов гидродеоксигенации (ГДО) компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Бимодальное распределение пор повышает эффективность включения активной фазы в пористую структуру материала носителя, а также позволяет избежать диффузионных ограничений в ходе каталитических превращений кислородсодержащих молекул. Одним из подходов к синтезу иерархических цеолитов является использование природных алюмосиликатов в качестве матрицы, а также как источника Si и Al. Одним из таких материалов является галлуазит – трубчатый алюмосиликатный минерал, относящийся к семейству каолина и имеющий общую формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Материалы на основе галлуазита обладают высокой удельной поверхностью, а их кислотные свойства и текстурные характеристики можно контролировать, регулируя соотношение Si/Al, выбирая структурообразующий агент и варьируя условия синтеза [2].

В данной работе были синтезированы иерархические микро-мезопористые цеолиты структурного типа MFI темплатным и бестемплатным методом. В обоих случаях в качестве предшественника кремния и алюминия были использованы природные нанотрубки галлуазита. С помощью РФА было доказано образование цеолита типа MFI, а степень кристалличности для образцов, синтезированных с использованием и без использования темплатов, составила порядка 80-82% (Рис. 1).

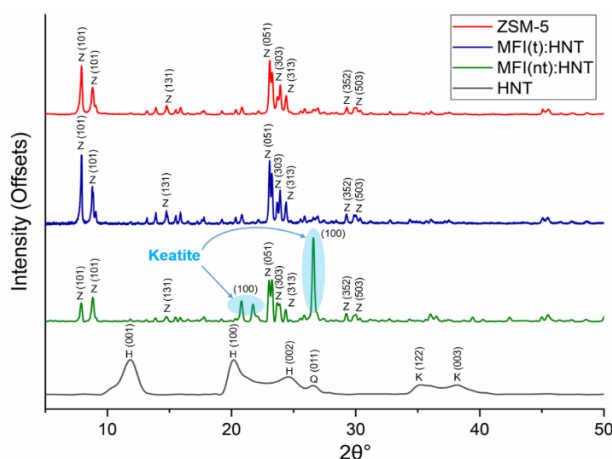


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ZSM-5, MFI(t):HNT, MFI(nt):HNT и HNT
 (Z – ZSM-5, H – галлуазит, Q – кварц, K – каолин)

На основе полученных носителей методом пропитки с использованием микроволнового облучения были синтезированы Ru-содержащие катализаторы (2 масс.%). Активность Ru-катализаторов была исследована в ГДО модельных компонентов лигноцеллюлозной бионефти (фенола, анизола и гваякола) в реакторах периодического действия в диапазоне

температур 120–180°C, давлении водорода 3 МПа и мольном соотношении субстрат/Ru 200. Результаты каталитических испытаний представлены на Рис. 2. В качестве растворителя использовали воду.

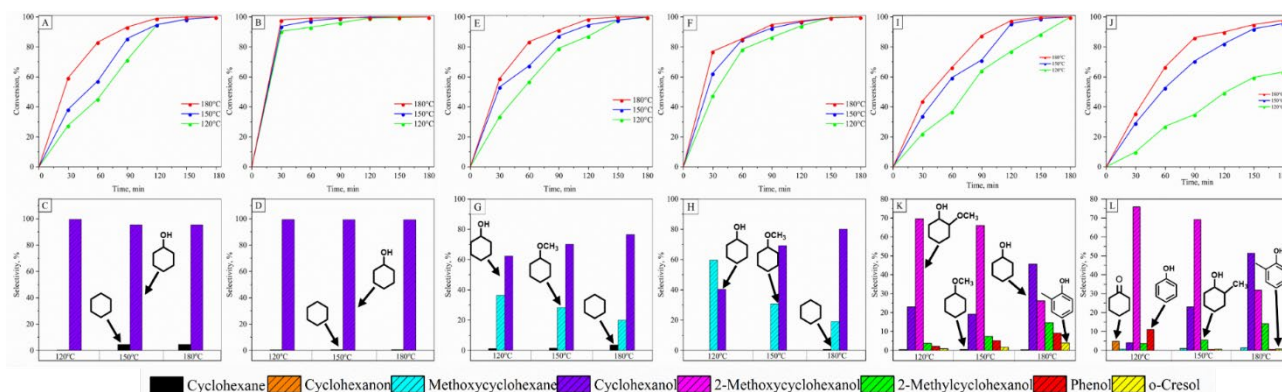


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени и селективность образования продуктов ГДО фенола (A-D), анизола (E-H) и гваякола (I-L) на катализаторах Ru/MFI(t):HNT (A, C, E, G, I, K) и Ru/MFI(nt):HNT (B, D, F, H, J, L)

Наибольшей активностью в ГДО фенола характеризовался катализатор Ru/MFI(nt):HNT ($\text{TOF} = 593 \text{ ч}^{-1}$). При этом ГДО протекала через гидрирование ароматического кольца с образованием циклогексанола (селективность – 99%). Также в продуктах реакции в следовом был обнаружен циклогексан (Рис. 2 D). В случае катализатора Ru/MFI(t):HNT ГДО фенола протекала по маршруту гидрирования с образованием циклогексанола, который впоследствии дегидратировался с образованием циклогексана (Рис. 2 C). ГДО анизола (Рис. 2 E-H) также протекала по маршруту гидрирования ароматического кольца с образованием метоксициклогексана (селективность – 60% для Ru/MFI(nt):HNT при 120°C). По мере увеличения температуры реакции, метоксициклогексан подвергался гидрогенолизу связи $\text{C}_{\text{аром}}\text{O}-\text{CH}_3$ с образованием циклогексанола (селективность – 81% для Ru/MFI(nt):HNT при 180°C). Фенол не был обнаружен в продуктах реакции, что свидетельствует о том, что гидрогенолиз кислородсодержащей группы протекает после гидрирования ароматического кольца. В ГДО гваякола (Рис. 2 J-L) катализатор Ru/MFI(t):HNT характеризовался более высокой активностью ($\text{TOF} = 362 \text{ ч}^{-1}$) по сравнению с Ru/MFI(nt):HNT (219 ч^{-1}). Продукты ГДО гваякола представляли монозамещенные кислородсодержащие соединения, такие как циклогексанол и 2-метоксициклогексанол (селективность – 45 и 26% для Ru/MFI(t):HNT при 180°C).

Таким образом, в работе показана возможность синтеза микро-мезопористых цеолитов типа MFI с использованием природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита. Анализируя результаты каталитических испытаний, был сделан вывод, что Ru-катализаторы на основе микро-мезопористых цеолитов проявляют схожее каталитическое поведение в представленных условиях ГДО и не уступают катализаторам на основе традиционных микропористых цеолитов, например ZSM-5.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания FSZE-2025-0002

Литература:

- [1] G. Zasyalov, A. Glotov, et al. // Appl Catal B. 2024. V.342. P. 123425.
- [2] A.P. Glotov, Yu.M. Lvov, et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 9240.

Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41 и нанотрубок галлуазита для селективного гидрирования бензола в бензине риформинга

Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Юркин Е.П., Глотов А.П.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
vovan.klimovsky@gmail.com

Мировой спрос на жидкое моторное топливо, в частности на товарный бензин, растет из года в год. При этом ужесточаются требования к качеству топлив, а также к количеству и составу образующихся выхлопных газов. Действующий технический регламент ограничивает максимальное содержание ароматических углеводородов в автомобильном бензине на уровне 35 об.%, а содержание бензола – 1,0 об.% (Класс 5 технического регламента) [1]. С другой стороны, ароматические углеводороды являются высокооктановыми компонентами бензина, а их полное удаление приведет к резкому снижению детонационной стойкости топлива. Таким образом, совершенствование технологий селективного удаления бензола из бензиновых фракций становится одной из первостепенных задач современной нефтепереработки.

Каталитический риформинг традиционно используется для производства высокооктанового компонента автомобильного бензина и индивидуальных ароматических углеводородов. Удаление бензола в ходе селективного гидрирования риформата является наиболее перспективной технологией, реализованной такими компаниями, как Axens, UOP, CDTECH и GTC Technology. Актуальной задачей остается разработка эффективных катализаторов селективного гидрирования.

Нанесенные катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru) наиболее эффективны в селективном гидрировании бензола. Перспективным является использование в качестве носителя материалов с упорядоченной мезопористой структурой типа SBA 15, HMS, MCM-41 [2]. Наличие системы мезопор выгодно отличает такие материалы от микропористых цеолитов, характерным недостатком которых являются диффузионные ограничения, приводящие к дезактивации катализатора. Одним из таких материалов является упорядоченный мезопористый оксид кремния типа MCM-41 с иерархической гексагональной 2D-структурой и развитой поверхностью ($S_{\text{БЭТ}} = 900\text{--}1100 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако низкая термическая стабильность (700 °C) и механическая прочность (220 МПа) ограничивают промышленное применение катализаторов на основе оксида кремния типа MCM-41. Решением может стать самосборка структуры MCM-41 на поверхности армирующего материала, проведенная методом мягкого шаблонирования с использованием четвертичных аммонийных поверхностно-активных соединений. В качестве армирующего материала удобно использовать недорогие природные алюмосиликаты, в частности галлуазит.

В данной работе Ru-содержащие катализаторы на основе композитных материалов MCM-41/HNT и MCM-41@HNT были исследованы в селективном гидрировании бензиновой фракции каталитического риформинга. Каталитические испытания проводили в стальных

автоклавах фирмы Parr, оснащенных тефлоновыми вкладышами при температурах 60-150°C, давлениях 1-6 МПа, соотношении субстрат/металл 1000-6000 в течении 1-5 ч.

Влияние давления на процесс селективного гидрирования оказалось несущественным, оптимальное значение составило 3 МПа. Повышение давления до 4,5–6 МПа не приводило к значительному росту конверсии, что указывает на протекание процесса в кинетической области катализа, где лимитирующим фактором является температура. При изучении влияния соотношения субстрат/Me было выявлено, что увеличение соотношения до 6000 снижало конверсию ароматов до 10%, тогда как оптимальное соотношение (3000) обеспечивало содержание бензола 0,5% об. и октановое число 93,2 (рис1). При соотношении 1000 наблюдалось полное насыщение ароматических компонентов, что указывает на избыток центров (де)гидрирования. Увеличение времени реакции с 3 до 5 ч привело к незначительному повышению конверсии ароматов без изменения селективности, а уменьшение времени реакции до 1 ч закономерно привело к снижению конверсии ароматических компонентов, при этом бензол претерпевал значительное превращение (конверсия 60 %), в то время как конверсия толуола и этилбензола составила 21 % и 19 %, соответственно. С точки зрения показателей качества топлива проведение гидрирования в течение 1 ч приводит к снижению содержания бензола до 0,7 % об., при этом ОЧИ сохраняется на отметке 94 пункта

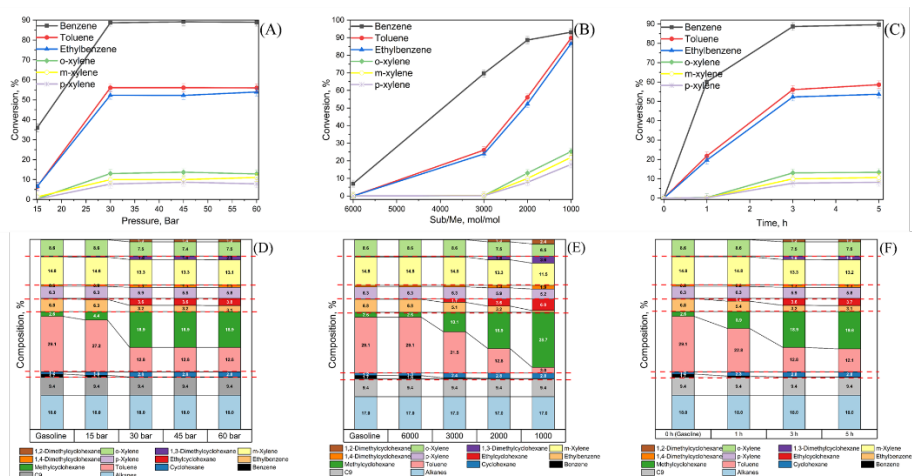


Рис. 1. Конверсия ароматических компонентов бензина риформинга и распределение продуктов селективного гидрирования, как функция от давления (A, D), соотношения субстрат/металл (B, E) и времени реакции (C, F) для катализатора Ru/MCM-41@HNT

Результаты исследования показывают возможность использования нанотрубок галлуазита в качестве носителя катализаторов селективного удаления бензола из бензина риформинга с сохранением высокого октанового числа.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-79-10084.

Литература:

- [1] Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г., № 118, г. Москва. Технический регламент "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту". // Российская газета; 2008; 47; 24.
- [2] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Yu. // ChemSocRev. 2021. Vol. 50. P. 9240.

High-Resolution Operando Chemical Shift Imaging of Gas-Phase Hydrogenation Enabled by NMR-Compatible Alumina Catalyst Supports

Kononenko E.S.^{1,2}, Skovpin I.V.¹, Burueva D.B.¹, Kovtunova L.M.^{1,3}, Rogozhnikov V.N.³,
Gerasimov E.Yu.³, Koptug I.V.¹

1 – International Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, Russia

2 – Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

3 – Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia
elizaveta.kononenko@tomo.nsc.ru

Magnetic resonance methods, including nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic resonance imaging (MRI), are powerful, non-invasive tools for in situ and operando studies of catalytic processes. However, their broader application is severely limited by inherently low sensitivity, especially in studies involving samples with low concentrations, such as gases or intermediates involved in catalytic reactions. These limitations are further exacerbated by the presence of conventional solid catalyst supports in the sensitive region, which introduce magnetic field inhomogeneities, resulting in spectral line broadening and reduced signal intensity.

A promising approach to overcoming sensitivity limitations is hyperpolarization, such as parahydrogen-induced polarization (PHIP), which can dramatically enhance NMR signal strength [1]. However, PHIP experiments, especially those employing the PASADENA protocol, are highly susceptible to field inhomogeneities due to the anti-phase nature of the signals, where spectral broadening leads to signal cancellation and further sensitivity loss [2-3].

To address these issues, this study employs NMR-compatible catalyst supports engineered to minimally disturb magnetic field homogeneity [4–5]. Specifically, hollow alumina (η -Al₂O₃) spheres were used as catalyst supports compatible with MR investigations (Fig. 1A). Owing to their spherical shape and low solid content, these supports have negligible influence on magnetic field homogeneity compared to conventional granular materials [6]. This approach enabled operando NMR and MRI investigations of catalytic processes with both high spectral and spatial resolution.

NMR spectra with spatial resolution of the gas-phase hydrogenation of propene were acquired using both normal hydrogen (n-H₂) and parahydrogen under PASADENA conditions. This revealed spatial gradients in propene conversion across the catalyst bed and identified regions exhibiting maximum PASADENA signal enhancement.

In addition, the achieved sensitivity allowed for the acquisition of 3D Chemical Shift Imaging (CSI) data of gas-phase propene hydrogenation with n-H₂ under operando conditions with high spatial resolution (2×2×2.5 mm) and within a sufficiently short acquisition time of 3 hours (Fig. 1B). Each pixel in the reconstructed CSI dataset corresponds to a spatial voxel and contains spectral information. The spectral resolution was sufficient to clearly resolve the NMR signals of the CH₃ group of propene and the CH₂ group of propane (Fig. 1C). This enabled voxel-wise quantification of local propene conversion throughout the reactor volume, offering valuable insight into spatially resolved reaction dynamics. Notably, regions of catalytic activity were shown to correlate with the irregular spatial distribution of catalytically active particles in the reactor.

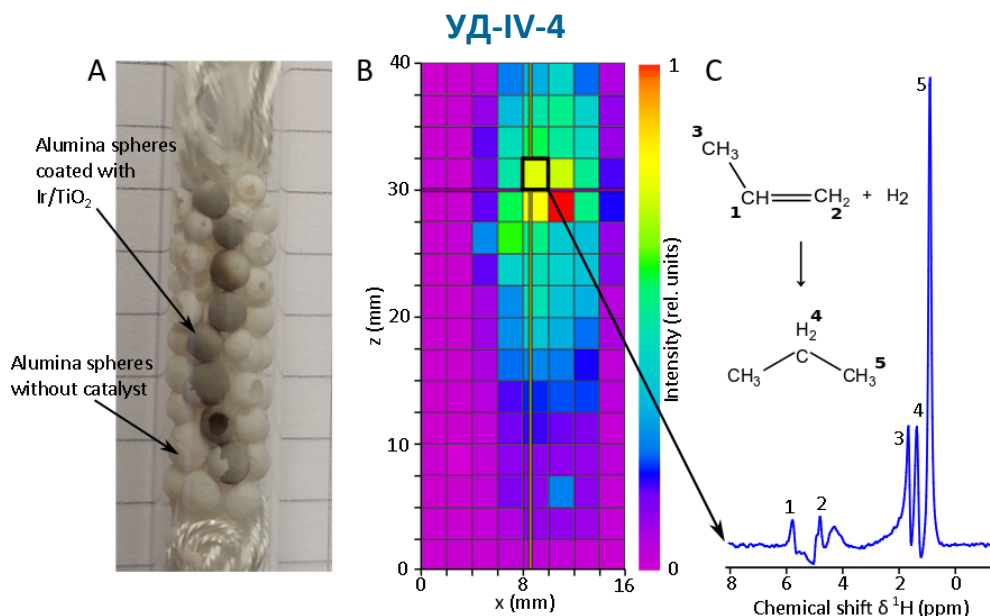


Fig. 1. A – Photograph of the catalytic packing composed of alumina spheres (white spheres are without catalyst; grey spheres are coated with Ir/TiO₂). B – 2D slice of ¹H 3D CSI dataset of the operando study of hydrogenation of propene with n-H₂. C – ¹H NMR spectrum of the selected CSI voxel.

These results open new opportunities for operando NMR and MRI investigations of heterogeneous catalytic reactors, which were previously significantly limited by insufficient sensitivity and low spectral resolution caused by magnetic field inhomogeneity.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 25-13-00053.

References:

- [1] J Eills, D. Budker, S. Cavagnero, Ed. Y. Chekmenev, S. J. Elliott, S. Jannin, A. Lesage, J. Matysik, T. Meersmann, T. Prisner, J. A. Reimer, H. Yang, I. V. Koptug, *Chem Rev.* 123 (2023) 1417-1551.
- [2] L. Buljubasich, I. Prina, M.B. Franzoni, K. Münnemann, H.W. Spiess, R.H. Acosta, J. Magn. Reson. 230 (2013) 155-159.
- [3] E. S. Kononenko, A. I. Svyatova, I. V. Skovpin, L. M. Kovtunova, E. Yu. Gerasimov, I. V. Koptug, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 14914-14921.
- [4] K. V. Kovtunov, D. Lebedev, A. Svyatova, E. V. Pokochueva, I. P. Prosvirin, E. Y. Gerasimov, V. I. Bukhtiyarov, C. R. Müller, A. Fedorov, I. V. Koptug, *ChemCatChem* 11 (2019) 969.
- [5] A. Svyatova, E. S. Kononenko, K. V. Kovtunov, D. Lebedev, E. Yu. Gerasimov, A. V. Bukhtiyarov, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, C. R. Müller, A. Fedorov and I. V. Koptug, *ChemCatChem* 10 (2020) 99-104.
- [6] T. González-García, T. Margola, A. Silvagni, F. Mancin, F. Rastrelli, *Angew Chem Int Ed* 55 (2016), 2733–2737.

Селективное гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на аморфные пористые ароматические полимеры

Кунарёва А.А., Бахвалова Е.С., Быков А.В., Сидоров А.И., Никошвили Л.Ж.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
ankunareva@mail.ru

Селективное каталитическое гидрирование алкинолов используется в производстве душистых веществ и биологически активных добавок, а также в синтезе лекарственных препаратов и жирорастворимых витаминов. В качестве металла-катализатора данной реакции наибольшее распространение нашел палладий. При этом в реакции жидкофазного гидрирования терминальных алкинов на монометаллических палладиевых катализаторах селективность редко превышает 95-97% при 100% конверсии субстрата. Ранее нами было показано [1, 2], что применение в качестве носителя коммерческого сверхсшитого полистирола позволяет синтезировать катализаторы, содержащие наночастицы палладия диаметром порядка 3-4 нм, сформированные *in situ*, которые в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) позволяют достичь селективности по отношению к 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ) до 97% при 100% конверсии МБИ.

В рамках данной работы была синтезирована серия палладиевых катализаторов (содержание Pd 1 масс.%), нанесенных на аморфные пористые ароматические полимеры, полученные одностадийной сшивкой различных мономеров (нафталина, 1-нафтола, фенантрена, индола, карбазола и т.п.) по реакции Фриделя-Крафтса с применением метилаля в качестве внешнего сшивающего агента и безводного FeCl_3 в качестве катализатора сшивания. Полученные катализаторы были протестированы в реакции селективного гидрирования МБИ до МБЕ при атмосферном давлении водорода. В ходе экспериментов варьировались следующие условия: тип реактора (реактор качания или реактор перемешивания), природа растворителя (изопропанол, толуол, н-бутанол, декалин) и температура (от 40°C до 90°C). Было установлено, что применение палладиевых катализаторов, нанесенных на аморфные пористые ароматические полимеры, позволяет достичь 95-96% селективности по МБЕ при практически полной конверсии МБИ в отсутствие дополнительных модификаторов и независимо от природы растворителя, что делает данные катализаторы перспективными для дальнейшего исследования. При этом было обнаружено, что способ перемешивания в комбинации с природой растворителя играют главную роль с точки зрения обеспечения высокой активности в случае гидрирования при атмосферном давлении молекулярного водорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-73-20071.

Литература:

- [1] Nikoshvili L.Zh., et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. **56**. P. 13219.
- [2] Nemygina N.A., et al. // *Top. Catal.* 2016. V. **59**. P. 1185.

Исследование активности фотокатализаторов $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ в процессе восстановления CO_2 под действием видимого света при варьировании донора электронов

Алексеев Р.Ф.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
r.alekseev@catalysis.ru*

В настоящее время проблема роста выбросов парниковых газов становится всё более острой, в связи с чем их утилизация является темой многих исследований. Особое внимание уделяется утилизации углекислого газа. Одним из наиболее многообещающих подходов к данному процессу является фотокаталитическое восстановление CO_2 [1]. Помимо того, что эта технология позволяет уменьшить количество углекислого газа в атмосфере, продукты восстановления CO_2 , такие как метан, метанол, муравьиная кислота, могут использоваться для производства синтетических топлив и в других видах химической промышленности [2]. Также стоит отметить, что фотокаталитический процесс восстановления CO_2 протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении с использованием лишь возобновляемых ресурсов: света и воды.

В последние годы большой интерес для применения в различных областях вызывают материалы класса MXene, которые представляют собой двумерные карбиды, нитриды или карбонитриды металлов, богатые различными функциональными группами, зависящими от метода синтеза [1]. Благодаря их примечательным свойствам, таким как электропроводность, гидрофильность и упорядоченная слоистая структура, перспективным видится их применение и в области фотокатализа в качестве модифицирующих компонентов для полупроводников, например TiO_2 .

Целью данной работы является исследование процесса фотокаталитического восстановления CO_2 с использованием фотокатализаторов на основе TiO_2 , модифицированного частицами Ti_3C_2 (MXene), под действием излучения видимого света в присутствии паров воды или водорода в качестве доноров электронов.

Коммерческий TiO_2 Evonik P25 был использован как основа для синтеза фотокатализаторов. Для получения Ti_3C_2 в течение трех дней проводилось травление Ti_3AlC_2 раствором, содержащим LiF и HCl. Далее осадок промывали до pH=6 и центрифугировали, после чего суспензию над осадком собирали и смешивали с TiO_2 , а затем сушили в вакуумной печи при 50°C в течение 12 часов для получения фотокатализаторов $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$. Синтезированные образцы были охарактеризованы рядом физических методов, включая РФА, РФЭС и СДО.

Фотокаталитическое восстановление CO_2 проводилось в статическом реакторе (170 мл) с кварцевым окном. Перед реакцией фотокатализатор подвергался воздействию ультрафиолетового облучения для удаления органических загрязнений. При проведении экспериментов с водой, в реактор добавлялся 1 мл ультрачистой воды, а в экспериментах с водородом использовалось заданное содержание водорода в составе газовой смеси. После

продувки реактора включался светодиод с длиной волны 410 нм, и с помощью газового хроматографа исследовалось изменение состава газовой фазы.

Наблюдаемыми продуктами восстановления CO_2 являлись CO и CH_4 , а также этан (C_2H_6). Для сравнения активностей использовалась скорость поглощения фотогенерированных электронов ($W_e = 8 \cdot W(\text{CH}_4) + 2 \cdot W(\text{CO}) + 14 \cdot W(\text{C}_2\text{H}_6)$). Так, наибольшее значение скорости было достигнуто на фотокатализаторе 5% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ в присутствии водорода и с соотношением $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 4:1$ ($46 \text{ мкмоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$). При этом при использовании воды W_e почти в два раза меньше ($24 \text{ мкмоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$). Вне зависимости от выбранных условий, полученная активность значительно превосходила значение скорость для немодифицированного диоксида титана ($4 \text{ мкмоль ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$). Это объясняется тем, что частицы Ti_3C_2 способствуют повышению электронной мобильности и повышают поглощение света в видимой области, что было подтверждено методом спектроскопии диффузного отражения.

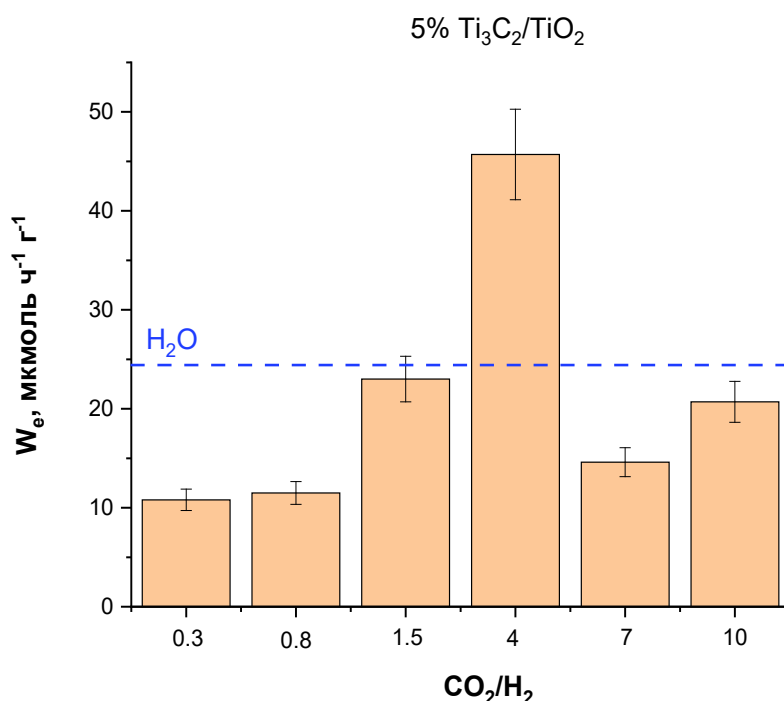


Рис. 1. Скорости поглощения фотогенерированных электронов в реакции восстановления CO_2 на фотокатализаторе 5% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ при варьировании соотношения $\text{CO}_2:\text{H}_2$ в сравнении с использованием насыщенных паров H_2O вместо H_2 .

Стоит отметить, что этан, по сравнению с метаном и монооксидом углерода, является ценным сырьем для получения этилена и последующего использования в нефтехимии, поэтому его образование в присутствии 5% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ представляет особый интерес и открывает перспективы практического внедрения процесса восстановления CO_2 .

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00416.

Литература:

- [1] Алексеев Р.Ф., Сараев А.А., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. // Успехи химии. 2024. Т.93. RCR5124.
- [2] Saraev A.A., Kurenkova A.Yu., Gerasimov E.Yu., Kozlova E.A. // Nanomaterials. 2022. V.12. P.1584.

Синтез и исследование катализаторов на основе TiO_2 и BiVO_4 для фотокаталитического получения пероксида водорода

Фазлиев Т.Р., Польских Д.А., Бухтияров А.В., Селищев Д.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
ftr@catalysis.ru

Пероксид водорода является ценным химическим соединением, общемировой объем производства которого на данный момент превышает 5 млн тонн в год. Данное вещество широко используется в разных отраслях промышленности, таких как целлюлозно-бумажная промышленность, медицина, очистка воды от биологических и органических загрязнений. Основным методом получения пероксида водорода является антрахиноновый процесс, особенностями которого являются высокая энергоемкость и необходимость очистки получаемого продукта от органических растворителей. В качестве альтернативного экологически чистого метода получения высокочистых растворов пероксида водорода на данный момент рассматривается фотокаталитическое восстановление кислорода.

С использованием титаноксидных фотокатализаторов на основе анатаза и рутила авторами было показано, что для процесса фотокаталитического получения H_2O_2 требуется определенное положение полупроводниковых зон катализатора для возможности реализации маршрута восстановления кислорода непосредственно в пероксид водорода [1-2]. Помимо этого, с практической точки зрения важным аспектом является использование фотокаталитических материалов, проявляющих активность под действием видимого света. По этим причинам перспективным полупроводниковым фотокатализатором является ванадат висмута BiVO_4 , обладающий подходящим положением зоны проводимости и шириной запрещенной зоны около 2,5 эВ. Фотокаталитически активный ванадат висмута может быть синтезирован с использованием сольвотермального метода, при этом варьирование реакционных параметров (рН, температура и время обработки, наличие ПАВ) позволяет настраивать морфологию получаемого материала в широком диапазоне. Недостатком BiVO_4 является низкая скорость транспорта носителей зарядов и высокая скорость их рекомбинации. В связи с этим поиск методов увеличения активности материалов на основе ванадата висмута является актуальной задачей.

В рамках работы были исследованы образцы ванадата висмута, модифицированного благородными металлами (Pd, Au) в качестве сокатализаторов. Было показано, что синтезированные образцы способны к фотокаталитической генерации H_2O_2 в водной суспензии при барботировании её кислородом под действием видимого света (420 нм) (Рис. 1а). Также продемонстрировано, что кроме массового содержания и природы сокатализатора и параметров получения ванадата висмута (рН, температура и время сольвотермальной обработки), значительное влияние на процесс фотокаталитического образования пероксида водорода оказывают операционные параметры фотокаталитического эксперимента, такие как концентрация фотокатализатора (Рис. 1б), облученность суспензии фотокатализатора, наличие донора электронов и температура реакционной смеси.

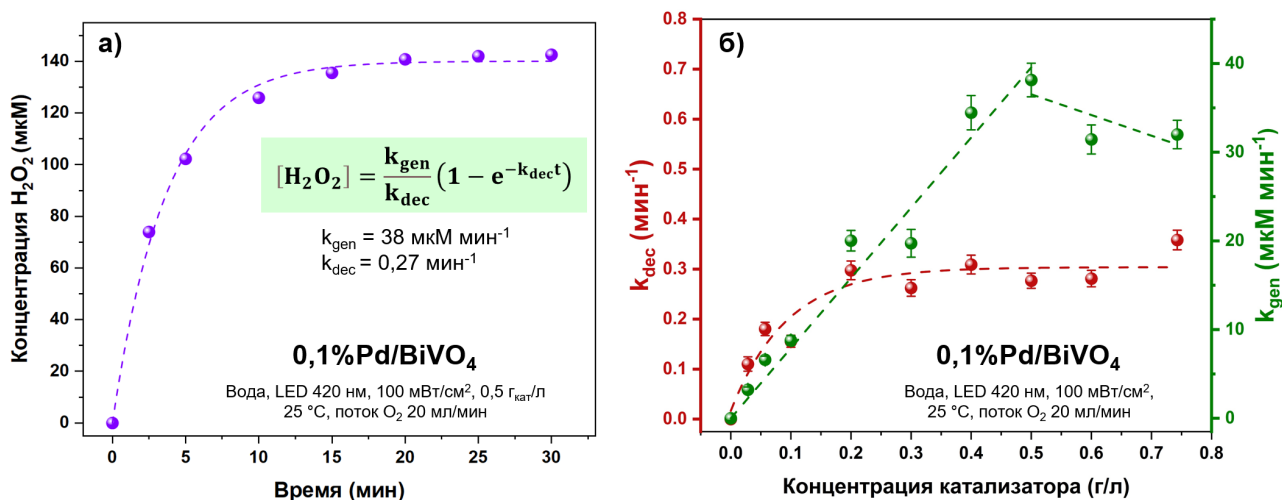


Рис. 1. а) Кинетическая кривая концентрации H_2O_2 в водной суспензии $0,1\%Pd/BiVO_4$ (420 нм, 100 мВт/см²); б) зависимость кинетических констант генерации (k_{gen}) и разложения (k_{dec}) H_2O_2 в водной суспензии $0,1\%Pd/BiVO_4$ (420 нм, 100 мВт/см²).

Данные закономерности связаны со способностью пероксида водорода разлагаться в реакционных условиях как посредством термического катализа на поверхности частиц материала, так и в ходе фотокаталитических превращений. По этой причине для получения высокоактивных фотокатализаторов на основе $BiVO_4$ перспективными являются методы увеличения скорости генерации H_2O_2 и подавления его разложения, такие как допирование структуры ванадата висмута переходными металлами, формирование гетеропереходов добавлением других узкозонных полупроводников и подбор подходящих сокатализаторов с целью достижения синергетического эффекта и увеличения стационарной концентрации H_2O_2 .

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] Fazliev T.R., Bukhtiyarov A.V., Selishchev D.S. // Kinetics and Catalysis. 2024. Vol.65. N6. P. 672-681.
- [2] Fazliev T., Polskikh D., Selishchev D. // Applied Surface Science. 2025. Vol.686. P.162124.

Активация g-C₃N₄ для фотокаталитического выделения H₂ и восстановления CO₂

Харина С.Н.¹, Куренкова А.Ю.^{1,2}, Козлова Е.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Центр коллективного пользования “СКИФ” Институт катализа им. Г.К. Борескова, Кольцово, Россия

skharina@catalysis.ru

В условиях растущего дефицита энергоресурсов и усиления антропогенной нагрузки на окружающую среду особую актуальность приобретают технологии, позволяющие использовать возобновляемые источники энергии. Одним из перспективных направлений является фотокатализ, который открывает возможности для получения «зеленого» водорода и восстановления углекислого газа из атмосферы с использованием солнечного света в качестве источника энергии.

Ключевым фактором эффективности фотокаталитических процессов является выбор полупроводникового материала, который должен обладать высокой химической стабильностью, активностью в видимой области спектра, а также оптимальными текстурными и поверхностными свойствами. В этом контексте графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄) рассматривается как перспективный фотокатализатор [1]. Однако его широкое применение ограничивается низкой эффективностью разделения носителей зарядов, малой удельной поверхностью и слабой адсорбционной способностью.

Цель данного исследования заключалась в разработке эффективного фотокатализатора на основе окисленного g-C₃N₄ для процессов восстановления CO₂ и выделения H₂ под действием солнечного света [2]. Модификация g-C₃N₄, полученного прокаливанием меламина при 600 °С, выполнялась в два этапа: сначала осуществлялась гидротермальная обработка в водном растворе H₂O₂, затем на полученный материал (CNO) методом химического осаждения наносились частицы металлической платины (1 масс.%, Pt/CNO). Исследование фотокаталитической активности проводилось в двух типах реакций: выделение водорода в статическом реакторе с использованием водных растворов органических субстратов (глюкозы, этанола и триэтаноламина) под действием излучения с $\lambda_{\text{max}}=440$ нм и симулятора солнечного света (спектра стандарта AM1.5G), а также восстановление CO₂ в атмосфере чистого углекислого газа (99,995%) под действием светодиода с $\lambda_{\text{max}}=405$ нм с добавлением 2 мл бидистиллированной воды в качестве источника протонов. Основными продуктами восстановления CO₂ являлись СО и СН₄.

Результаты исследования показали, что гидротермальная обработка g-C₃N₄ приводит к частичному разрушению структуры и окислению как за счет действия раствора H₂O₂, так и образующихся активных форм кислорода. Это способствует значительному увеличению удельной поверхности CNO с образованием новых мезопор, а также окислению структурного углерода с формированием кислородсодержащих функциональных групп (-COOH/C=O и -C-O) (Таблица 1). Указанные изменения сопровождаются улучшением адсорбционных свойств

УД-V-3

материала, уширением запрещенной зоны и стабилизацией частиц сокатализатора в атомарном состоянии. Комплексное улучшение как текстурных характеристик, так и поверхностных свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$ благодаря проведенной модификации положительно сказывается на фотокаталитических свойствах Pt/CNO. Наибольшую активность в реакциях фотокаталитического выделения H_2 из растворов глюкозы ($310 \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$) демонстрирует образец, полученный при 140°C , в то время как, в реакции восстановления CO_2 наибольшей активностью ($2,92 \text{ мкмоль CH}_4/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$, $1,46 \text{ мкмоль CO}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$) обладает образец, подвергнутый обработке при 160°C . Оба фотокатализатора характеризуются значениями удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}} > 80 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием окисленных углеродных групп в диапазоне 34-40%.

Таблица 1. Характеристики фотокатализаторов на основе CNO.

Фото-катализатор	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	O/N	О-содержащие группы, %		$W(\text{H}_2), \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$			$W(\text{CO}), \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$	$W(\text{CH}_4), \text{ мкмоль}/(\text{г}_{\text{кат}}\cdot\text{ч})$
			C=O/COOH	C-O	$\text{C}_0(\text{глюкоза}) = 0,1 \text{ М}$	$\text{C}_0(\text{EtOH}) = 10 \text{ об.}\%$	$\text{C}_0(\text{ТЕОА}) = 10 \text{ об.}\%$		
Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$	32,1	0,13	0	4	0	115	1959	0,43	0,48
Pt/CNO (120°C)	41,4	0,27	0	6	189	783	4450	0,12	0,20
Pt/CNO (140°C)	84,6	0,38	4	29	310	1087	8515	0,43	2,16
Pt/CNO (160°C)	87,5	0,63	5	35	266	836	5805	1,46	2,92

Таким образом, путем гидротермальной обработки порошка $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в растворе H_2O_2 удалось значительно повысить активность фотокатализаторов на его основе в выделении водорода из различных субстратов, а также в восстановлении углекислого газа за счет комплексного изменения ключевых свойств фотокатализаторов. Полученные результаты указывают на большой потенциал применения частично окисленного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в процессах преобразования солнечной энергии в синтетические виды топлива.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-01161.

Литература:

- [1] Alekseev, R. F., Saraev, A. A., Kurenkova, A. Yu., Kozlova, E. A. // Russ. Chem. Rev. 2024 Vol. 93. Issue 5. P. 21.
- [2] Kharina S. et al // Applied Surface Science. 2025. Vol. 698. P. 163074.

Ir-содержащие катализаторы на основе OMS-2 для процесса SCR-CO

Блинов Е.Д., Никитина П.Н., Ежов Д.М., Водянкина О.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Томск, Россия

egir.blinov@gmail.com

В настоящее время одной из актуальных проблем является ухудшение экологической обстановки. Стремительный рост промышленного производства приводит к увеличению потребления ископаемого топлива. В процессе сжигания этих ресурсов в атмосферу выделяются вредные вещества, среди которых опаснейшими являются оксиды азота (NO_x) из-за их пагубного влияния на здоровье человека и окружающую среду [1]. Перспективными катализаторами для селективного восстановления NO_x, в том числе в присутствии CO (процесс SCR-CO), являются системы на основе MnO₂ со структурой OMS-2, благодаря смешанной валентности марганца и термической устойчивости [2]. Однако, основной проблемой процесса SCR-CO является резкое падение активности и селективности по N₂ в присутствии паров воды и/или примесей O₂. Решением этой проблемы может быть малая добавка в каталитические системы благородных металлов, среди которых Ir считается наиболее перспективным [3].

Целью данной работы является исследование влияния наночастиц Ir, в том числе в совместно с Pd, на поверхности оксида марганца со структурой OMS-2 на каталитическую активность и селективность полученных катализаторов в процессе SCR-CO.

В работе были исследованы Ir-содержащие катализаторы, приготовленные на основе OMS-2 в качестве носителя. Синтез OMS-2 проводился методом соосаждения из растворов KMnO₄ и Mn(NO₃)₂ с последующей ГТО при 120 °C в течение 12 ч. Церий был нанесен из раствора нитрата церия в количестве 5 % мол. на готовый OMS-2 методом deposition-precipitation с применением NH₄OH в качестве осадителя. На полученные образцы наносились Ir и/или Pd методом пропитки по влагоемкости из ацетоновых растворов их комплексов ([Ir(NO₂)₃(H₂O)₃] и (Et₄N)₂[Pd(NO₃)₄]) с последующей сушкой и прокалкой при температуре 350 °C. Теоретическое содержание Ir и /или Pd – 1 % масс.

Приготовленные образцы катализаторов исследовали комплексом методов, включая низкотемпературную сорбцию азота, рентгенофазовый анализ (РФА), КР-спектроскопию, термопрограммируемое восстановление (ТПВ-H₂, ТПВ-CO), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), сканирующую электронную микроскопию с EDX анализом (СЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Каталитическую активность полученных катализаторов исследовали в процессе SCR-CO в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 100-350 °C с варьированием условий предобработки. Механизм взаимодействия NO и/или CO с поверхностью полученных катализаторов изучали методом ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме in situ (DRIFTS in situ) с применением приставки "Praying mantis" (Harrick, USA) в интервале температур 100-350 °C.

УД-VI-1

Результаты термопрограммируемого восстановления (ТПВ-CO и ТПВ-H₂) показали, что введение как Ir, так и введение Ir с добавкой Pd увеличивает подвижность кислорода решетки MnO₂ по сравнению с OMS-2 и Ce/OMS-2. При этом общий вид профиля восстановления OMS-2 сохраняется со смещением в низкотемпературную область вплоть до снижения восстановления на 150 °C для Ir-Pd биметаллических систем. В случае ТПВ-H₂ наблюдается характерный пик восстановления IrO₂ до металлического Ir при температурах 160-200 °C, тогда как восстановление IrO₂ в процессе ТПВ-CO происходит при температуре 400 °C.

Анализ каталитических данных показал, что изменение условий предобработки имеет большое влияние на активность Ir-содержащих катализаторов. Предобработка в токе H₂ приводит к резкому увеличению конверсии NO в низкотемпературной области, что может быть связано с активностью металлических частиц Ir. Это коррелирует с данными ТПВ-H₂. Одновременное введение Ir с Pd приводит к конверсии NO, равной 100 % уже при 100 °C, которая остается во всем диапазоне изучаемых температур.

В докладе будет обсуждено влияние добавки Ir и/или Pd в состав OMS-2 катализаторов (в том числе Ce-модифицированных) на их активность в процессе SCR-CO, а также на механизм превращения реагентов (NO и/или CO) на поверхности, в том числе методом ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме *in situ*. Предыдущее исследование механизма показало, что CO адсорбируется на OMS-2 катализаторах только при температуре выше 250 °C в форме монодентатного карбоната (~ 1400 см⁻¹). Адсорбция NO для OMS-2 катализатора происходит в форме линейного нитрита (~ 1270 см⁻¹) при низких температурах. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению полосы поглощения этой формы адсорбции и появлению полосы поглощения поверхностного нитрат-иона с 250 °C (~1360 см⁻¹). Эти две формы являются промежуточными соединениями превращения NO в реакции SCR-CO. Добавка Ce увеличивает подвижность поверхностного кислорода, что приводит к преимущественному содержанию формы нитрат-иона уже при температуре 50 °C.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №. 19-73-30026-П.

Литература:

- [1] Levy R. J. // *Neurotoxicology and teratology*, 2015, 49, 31-40.
- [2] Ni C. et al. // *Chemosphere*, 2020, 250, 126211.
- [3] Ji Y. et al. // *Advanced Materials*, 2022, 34, 2205703.

Разработка композитных систем на основе металлорганического координационного полимера UiO-66 для решения экологических задач

Лобанова В.В., Мамонтов Г.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
vallobanova.tsu@mail.ru

Современные проблемы экологии и энергетики, связанные с накоплением парниковых газов, обуславливают интенсивное развитие в области разработки новых функциональных материалов для эффективной утилизации CO₂. Актуальным является разработка сорбционных и каталитических (в том числе фотокаталитических) материалов для адсорбции CO₂ и последующей переработки в ценные продукты. В этом направлении особого внимания заслуживают металлорганические координационные полимеры (МОКП, metal-organic frameworks – MOF), обладающие высокой удельной поверхностью и настраиваемой пористой структурой, что делает их перспективными в направлении дизайна новых материалов с заданными функциональными свойствами, в том числе сорбционными и каталитическими. Среди данного класса соединений наибольший интерес представляет Zr-содержащий МОКП – UiO-66, характеризующийся уникальным сочетанием химической (pH 2-11) и термической устойчивости (до 500 °C) [1], что обеспечивает широкий потенциал его применения - от традиционных процессов сорбции газов до гетерогенного катализа и фотокаталитических превращений. Помимо классической структуры UiO-66, перспективным являются его функционализированные аналоги, содержащие NH₂-, NO₂- и другие группы [2].

Особый научный интерес среди них представляет аминифункционизированный UiO-66 (NH₂-UiO-66), который не только обладает высокой сорбционной ёмкостью по отношению к CO₂ (32 см³/г при 25 °C и давлении CO₂ 101,3 кПа), но и проявляет способность к поглощению света в видимой области, что делает перспективным использование этого материала не только для сорбции и катализа, но и для фотокатализа.

Перспективным направлением является создание композитов на основе UiO-66 или NH₂-UiO-66 с полупроводниковыми материалами (например, g-C₃N₄), для фотокаталитических процессов, и текстильными носителями (ПЕТ, хлопок) для сорбционных применений. Такие композиты позволяют реализовывать синергетический эффект за счёт комбинации уникальных свойств компонентов в одном материале. При этом происходит стабилизация высокодисперсного МОКП на поверхности второго материала, что позволяет одновременно повысить эффективность его использования, снизить диффузионные затруднения в его микропористой структуре.

Разработан способ иммобилизации металлорганического координационного полимера UiO-66 на поверхность тканной основы (ПЕТ и хлопок) [3]. Показано, что на хлопковой ткани удаётся стабилизировать до 26 % UiO-66 с получением композитов с удельной поверхностью 306 м²/г (рисунок 1). Однако, часть кристаллов UiO-66 присутствует в виде крупных агломератов размером до нескольких десятков микрометров, неустойчивых к механическим воздействиям (стабильность к воздействию ультразвуком 88 %). Композит на основе ПЕТ-

УД-VI-2

ткани характеризуется более равномерным распределением UiO-66 и повышенной механической стабильностью (удельная поверхность 83 м²/г, массовое содержание UiO-66 в композите 7,1%, стабильность 100 % при пятикратном воздействии ультразвуком 50 Ватт по 30 минут). Это делает композиты UiO-66/PET более перспективными для практического использования в таких областях как фильтрация (очистка воды от тяжёлых металлов и органических загрязнений), медицина (антибактериальные покрытия, раневые повязки), сорбция и катализ.

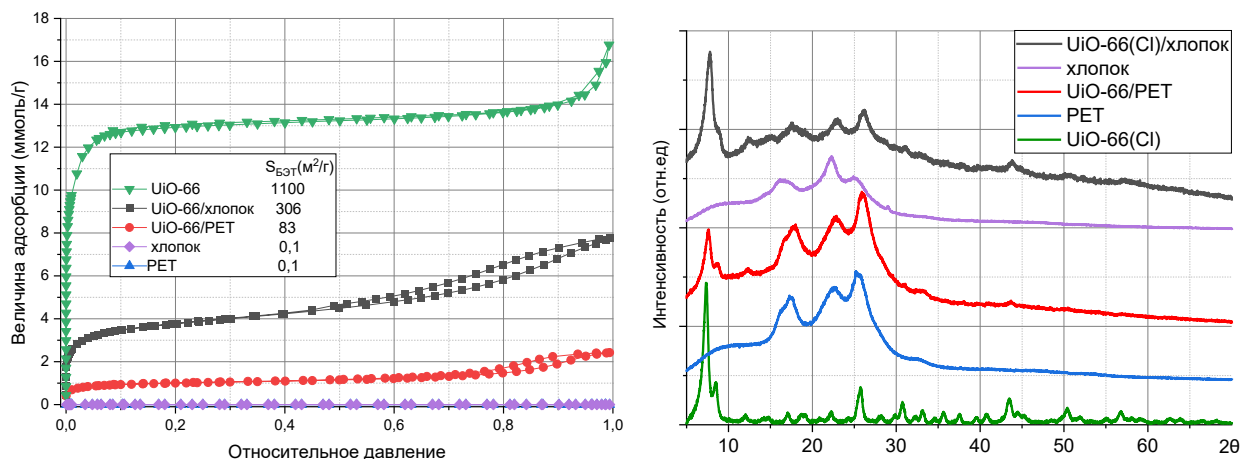


Рис.1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и рентгенограммы (б) для UiO-66, PET и хлопковой ткани и композитов на их основе

Таким образом, UiO-66 и композиты на его основе являются перспективными материалами для широкого использования. Возможность иммобилизации UiO-66 на тканые подложки позволяет получать композитные функциональные материалы, характеризующиеся как высокой сорбционной ёмкостью благодаря высокопористой структуре UiO-66, так и высокой механической прочностью и гибкостью текстильной основы, что позволяет использовать такие материалы для решения актуальных экологических задач.

Благодарности: Работы выполнены при поддержке программы стратегического развития Томского государственного университета «Приоритет 2030».

Литература:

- [1] Omar K. Farha, Alexander M. Spokoyny // J. Am. Chem. Soc. 2008, Т. 130, С. 13850–13851.
- [2] Istirokhatun T., Fajrina A.N., Susanto H.; Gonzales R. R., Desiriani R., Matsuyama H.// Chem. Eng. J. 2025. Т. 5091. С. 160183.
- [3] Мацкан П.А., Лобанова В.В., Мамонтов Г.В. Тканый материал, содержащий металлоорганический координационный полимер. Заявка на пат. РФ №2014135777 от 29.11.2024.

Подбор оптимальных параметров механохимического синтеза катализатора пиролиза метана NiO-CuO/Al(OH)_3

Шивцов Д.М., Афонникова С.Д., Веселов Г.Б., Аюпов А.Б., Шелепова Е.В., Бауман Ю.И.,
Мишаков И.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
danil@catalysis.ru*

В настоящее время в мире наблюдается рост концентрации CO_2 , что ведёт к такому неблагоприятному явлению, как глобальное потепление. Увеличение концентрации CO_2 в первую очередь обусловлено сжиганием ископаемого топлива, что приводит к повышению атмосферной температуры. Одним из вариантов решения данной проблемы является переход на новые источники энергии, например, водород.

Водород – перспективный энергоноситель. Единственным продуктом, выделяющимся при его горении, является вода, безвредная для окружающей среды. Однако остаются ограничения, связанные с внедрением H_2 , ввиду отсутствия масштабируемого и недорогого производства [1]. Требуются достаточно большие энергетические затраты для получения водорода из воды электролизом (285 кДж/моль H_2) и паровой конверсией метана (252 кДж/моль H_2). Сложность первого метода также заключается в том, что он должен быть связан с возобновляемыми источниками энергии (солнце, ветер и т.д.), которые не оказывают негативного влияния на окружающую среду при выработке электрической энергии, что будет соответствовать цели «зеленой» энергетики. Кроме того, существующие разработки, удовлетворяющие этой концепции, обладают малой производительностью по водороду. В случае паровой конверсии образуется CO и CO_2 , что дополнительно усугубляет экологическую проблему. Еще один вариант получения водорода – пиролиз метана. Преимуществом данного процесса является получение водорода без примесей CO_x . Для расщепления молекулы CH_4 требуется всего $38 \text{ (кДж/моль H}_2)$, что делает эту технологию перспективной и легко реализуемой до момента полного перехода к возобновляемым источникам энергии [2].

Использование катализаторов в разложении CH_4 позволяет снизить температуру реакции до умеренного диапазона (с $1000\text{-}1500^\circ\text{C}$ до $400\text{-}800^\circ\text{C}$), а также приводит к формированию наноструктурированного углеродного материала, который в дальнейшем может быть применён в различных областях науки и техники (от строительства до катализа). Чаще всего применяются катализаторы, содержащие металлы подгруппы железа: Ni , Co и Fe . Катализаторы на основе никеля позволяют проводить каталитический пиролиз метана в низкотемпературном диапазоне ($400\text{-}600^\circ\text{C}$). Добавление второго металла, который принято обозначать в качестве структурного промотора, позволяет увеличить активность системы. Наиболее эффективной такой добавкой является Cu [3]. Минеральная оксидная добавка в таких катализаторах является текстурным промотором. Она препятствует спеканию активного компонента в процессе каталитического пиролиза [4].

УД-VI-3

Существует множество способов синтеза катализаторов для процесса разложения метана с получением водорода и наноструктурированного углеродного материала. Механохимический метод является одним из перспективных ввиду его экологичности (отсутствие растворителей) и простоты оборудования. Поэтому целью данной работы являлась отработка методики подбор оптимальных условий механохимического синтеза NiO-CuO/Al(OH)₃ катализаторов.

В таблице 1 приведены рентгенометрические данные механической смеси порошков (премикса) и катализаторов, полученных при различных центробежных ускорениях в течение 10 минут после взаимодействия с реакционной смесью CH₄/H₂ при 650 °С длительностью 3'.

Табл. 1. Рентгенометрические данные премикса (0G) и образцов, полученных механохимическим синтезом в течение 10 минут при различных центробежных ускорениях, после взаимодействия с реакционной смесью CH₄/H₂ при 650 °С длительностью 3'.

Центробежное ускорение, G	Фаза	Параметр кристаллической решётки, Å	X _{Cu} , ат.%	Размер ОКР, нм
0	Ni	3.524		
	Cu	3.615		
20	Ni _{1-x} Cu _x	3.530(1)	9	19
	Cu _{1-y} Ni _y	-	-	-
40	Ni _{1-x} Cu _x	3.534(1)	14	19
80	Ni _{1-x} Cu _x	3.536(1)	17	23
120	Ni _{1-x} Cu _x	3.535(1)	15	24
160	Ni _{1-x} Cu _x	3.535(1)	15	22

Стоит обратить внимание, что при 20 G наблюдается смесь фаз Ni_{1-x}Cu_x и Cu_{1-y}Ni_y. В то же время, начиная от 40 G, в образцах присутствует только твёрдый раствор на основе ГЦК кристаллической решётки никеля. С этого же значения центробежного ускорения все катализаторы показывают производительность по водороду ≈ 200 Нм³/(кг_{кат}·ч). В докладе будет подробно рассмотрено влияние параметров механохимического синтеза (размер мельющих тел, время активации, центробежное ускорение) на фазовые, текстурные, структурные и каталитические характеристики получаемых образцов.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-29-20095, от 12.04.24, <https://rscf.ru/project/24-29-20095/>, ИК СО РАН) и правительства Новосибирской области (соглашение № р-87, от 22.03.2024, ИК СО РАН).

Литература:

- [1] Hassanpouryouzband A., Wilkinson M., Haszeldine R.S. // Chemical Society Reviews. 2024. V.53. P.2258-2263.
- [2] Pérez B.J.L., Jiménez J.A.M., Bhardwaj R., Goetheer E., van Sint Annaland M., Gallucci F. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V.46. N.7. P.4917-4935.
- [3] Karimi S., Bibak F., Meshkani F., Rastegarpanah A., Deng J., Liu Y., Dai H. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V.46. N.39. P.20435-20480.
- [4] Chesnokov V.V. // Kinetics and Catalysis. 2021. V.63. N.1. P.67-74.

Использование оборудования IMC ProSurf для разработки и производства катализаторов

Дмитриева В.А.
ООО «Группа Ай-Эм-Си», Москва, Россия
dva@imc-systems.ru

ООО «Группа Ай-Эм-Си» занимается поставкой и поддержкой аналитического оборудования для широкого спектра областей применения — таких, как научно-исследовательская деятельность, технологический и экологический контроль.

В дизайне катализаторов исследование поверхности играет неотъемлемую роль в настройке и оптимизации свойств катализаторов, где важны такие характеристики как удельная площадь поверхности, пористость, плотность и способность материала адсорбировать различные вещества. Цели данного вида анализа катализаторов могут быть реализованы при помощи оборудования IMC ProSurf с высокими разрешением и точностью.

Измерение плотности материалов может служить критерием качества входного сырья и готового продукта для оптимизации производства катализаторов. Автоматические газовые пикнометры IMC ProSurf-G с помощью метода вытеснения газа позволяют определить истинную плотность материалов с разрешением 0.0001 г/см^3 с точностью $\pm 0.02\%$ и высокой степенью воспроизводимости измерений $\pm 0.01\%$. Анализаторы удельной поверхности и пористости IMC ProSurf-V обеспечивают диапазон измерений удельной поверхности от $0.01 \text{ м}^2/\text{г}$ при использовании азота и от $0.0005 \text{ м}^2/\text{г}$ при использовании криптона. Диапазон измерений размера пор охватывает $0.35 - 500 \text{ нм}$, позволяя анализировать как мезопористые, так и микропористые материалы. Датчики давления поддерживают измерения контролируемой точности парциального давления в пределах от 10^{-7} до 0.998 . Помимо определения удельной поверхности и пористости материала, важным параметром работы катализатора является адсорбция молекул на активных центрах катализатора, изучение которой дает понимание о протекающих каталитических процессах и их механизмах. Анализаторы газовой адсорбции IMC ProSurf-H позволяют измерять изотермы адсорбции и десорбции таких газов как водород, углекислый газ, углеводороды и другие, от комнатной температуры до 550°C при давлениях до 200 бар . При помощи встроенного режима температурной программы десорбции молекул газа возможно оценить рабочий температурный диапазон исследуемого материала. Анализаторы поверхности материалов IMC ProSurf можно гибко подобрать для решения широкого круга задач синтеза, разработки и масштабирования производства катализаторов.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Информационный доклад
ИНФО-1

Секция I. Механизмы и кинетика каталитических
реакций

СД-I-1 ÷ СД-I-8

Секция II. Исследование катализаторов на атомно-
молекулярном уровне

СД-II-1 ÷ СД-II-3

Секция III. Приготовление катализаторов

СД-III-1 ÷ СД-III-11

Секция IV. Катализ для газо- и нефтехимии, тонкого
органического синтеза

СД-IV-1 ÷ СД-IV-2

Секция V. Катализ для энергоэффективных процессов,
фото- и электрокатализ

СД-V-1 ÷ СД-V-4

Секция VI. Катализ для защиты окружающей среды

СД-VI-1 ÷ СД-VI-7

ИНФО-1

Международная школа-конференция «Каталитический дизайн»: библиометрический анализ

Зибарева И.В., Альперин Б.Л.

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

zibareva@catalysis.ru

Международная Школа-конференция «Каталитический дизайн» – регулярный научный форум с уже более чем 20-летней историей (Новосибирск: 2002, 2005, 2021, 2025; Екатеринбург: 2009; Казань: 2015; Москва: 2018). Для сохранения связанной со Школой научной информации, содержащей названия тематических секций, названия докладов со ссылками на сборники тезисов, имена и аффилиации авторов, она аккумулирована на информационно-поисковом портале «Катализ» ИК СО РАН [1]. Ее библиометрический анализ (рис. 1, 2; табл. 1, 2) дает общее представление о Школе.

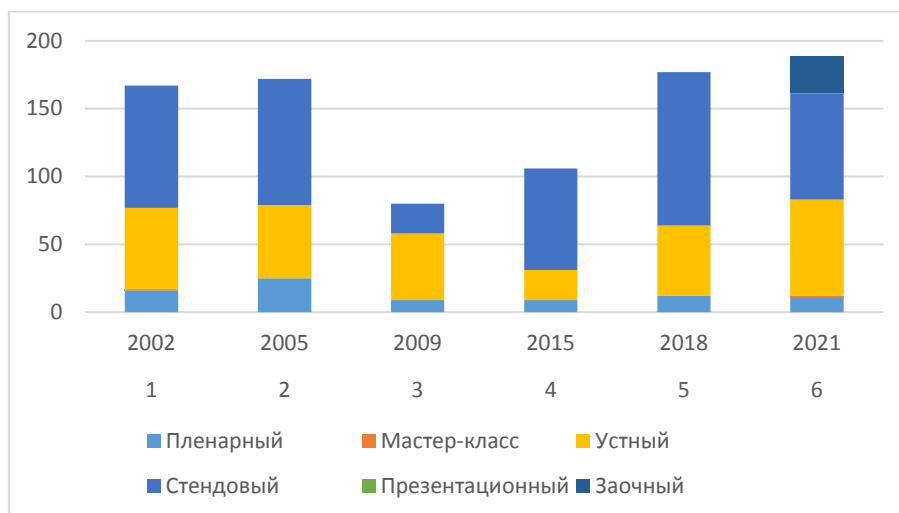


Рис. 1. Распределение докладов на Школе по типам

Всего на Школе сделано ~930 сообщений, 84 из которых – лекции ведущих специалистов в области катализа из 114 организаций 13 стран. Основные организации: ИК СО РАН (44 доклада); Общество Макса Планка (7); НГУ (4); ИОХ РАН (3); ИНХС РАН, МГУ, университет г. Лимерик (Ирландия), КазНИТУ, и Венский университет технологии (Австрия) (по 2). Основные страны: Россия (56 докладов); Германия (7); Нидерланды и Франция (по 4); Австрия, США и Ирландия (по 2); Мексика, Финляндия, Норвегия, Чехия, Турция и Испания (по 1). Около 1900 молодых ученых из ~260 организаций 40 стран представили 833 сообщения: 331 устное, 471 стендовое, и 31 заочное.

ИНФО-1

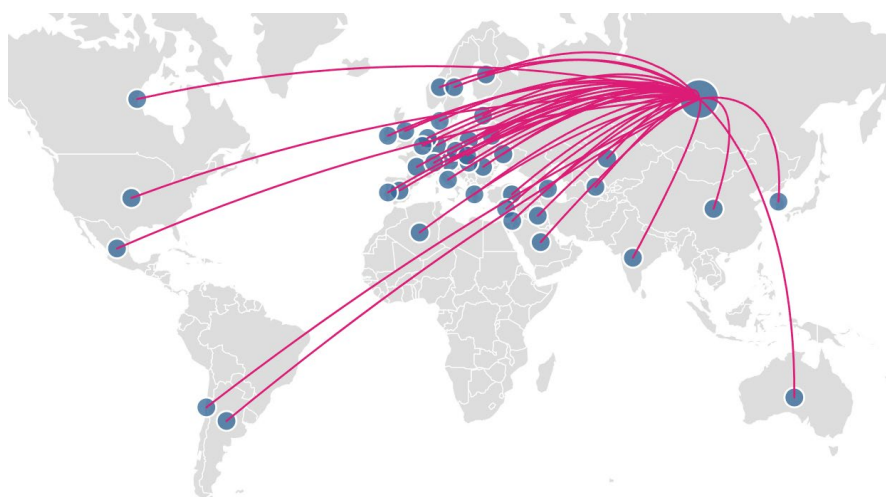


Рис. 2. Геолокация участников Школы

Таблица 1. Страны, с которыми аффилировано более 10 сообщений на Школе

Страна	Кол-во докладов	Страна	Кол-во докладов	Страна	Кол-во докладов
Россия	693	Казахстан	16	Франция	12
Германия	22	Польша	16	Австрия	11
Украина	17	Нидерланды	13	Китай	11

Названия тематических секций Школы со временем изменялись, в связи с чем полученное распределение сообщений по ним – примерное. В целом, лидировал катализ для тонкого органического синтеза, химии нефти и природного газа (табл. 2).

Таблица 2. Распределение сообщений по тематическим секциям Школы

Тематическая секция	Кол-во докладов
Catalysis for fine organic synthesis, natural gas and petroleum chemistry	114
Catalysts preparation	91
Characterization and in situ studies of catalysts	86
Mechanism and kinetics of catalytic reactions	69
Catalysis for environmental protection	50
Catalysis in energy production	42
Fundamental aspects of heterogeneous and homogeneous catalysis	33

Благодарность: Авторы благодарны М.С. Суворовой за предоставленные материалы, а также Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках государственного задания Института катализа им. Г.К. Борескова (проект FWUR-2024-0034).

Литература:

[1] Катализ: Информационный портал. URL: <https://biblhelper.catalysis.ru/public>

Кинетика и термодинамика реакции изотопного обмена между хлороформом и водой

Вораксо И.А., Дубров Н.А., Шарвадзе Е.Г., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
vorakso.i.a@muctr.ru

Растворители, в которых атомы протия замещены атомами дейтерия, применяются в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). На использование именно дейтерированных аналогов есть несколько причин. Интенсивность сигнала, который даёт недейтерированный растворитель в протонном спектре, всегда будет значительно выше, чем интенсивность сигнала растворённого продукта, что уменьшает возможность достоверной и полной интерпретации спектра [1].

Для получения дейтерированных растворителей используется прямой синтез, либо реакция изотопного обмена водорода. Важнейшей термодинамической характеристикой системы, в которой происходит изотопный обмен, является коэффициент разделения (α), характеризующий распределение дейтерия между участниками реакции обмена в состоянии равновесия. Определение коэффициента разделения, как и константы скорости реакции изотопного обмена, позволяет более эффективно использовать ресурсы при производстве, а также может быть полезно для проведения фундаментальных исследований [2].

В данной работе представлены результаты исследования термодинамики и кинетики реакции каталитического изотопного обмена между хлороформом и водой, которая применяется для получения хлороформа-d – одного из самых используемых растворителей для ЯМР-спектроскопии. Катализатором исследуемой реакции является щелочь (NaOH или KOH).

Изотопный обмен осуществляли в термостатируемых колбах с магнитной мешалкой. Для экспериментов по определению кинетических и термодинамических характеристик процесса изотопного обмена между хлороформом и водой использовали 0,1 М раствор щёлочи (NaOH) в тяжёлой воде ($[D]=90$ ат. %) и хлороформ природного изотопного состава. Количества реагентов, добавленных в реактор, контролировалось весовым методом. Каждый эксперимент включал в себя 7-10 точек для построения кинетических кривых и определения времени выхода в равновесное состояние. Изотопный анализ хлороформа осуществляли по ИК-спектрам поглощения [3]. Равновесное содержание дейтерия в воде определяли по уравнению материального баланса [2].

Коэффициент разделения реакции изотопного обмена между водой и хлороформом рассчитывали, как отношение относительных равновесных концентраций дейтерия в хлороформе (x^*) и воде (y^*). Кинетические кривые обрабатывали по уравнению реакции первого порядка. Скорость реакции характеризовали значениями наблюдаемой константы скорости (k , s^{-1}). Результаты определения коэффициента разделения исследуемой реакции представлены в таблице 1. На рисунке 1 представлено влияние температуры на скорость изотопного обмена. В результате серии экспериментов было определено, что в результате

СД-I-1

реакции тяжелый изотоп концентрируется в органической фазе, при этом коэффициент разделения при росте температуры с 298 К до 323 К уменьшается.

Таблица 1. Значения коэффициента разделения при изотопном обмене водорода в системе вода – хлороформ в диапазоне температур 298–323 К

T, К	x^* , ат. %	y^* , ат. %	α
298	81,59±0,16	80,67±0,40	1,062±0,015
303	84,53±0,15	83,87±0,37	1,051±0,012
313	84,46±0,21	83,83±0,36	1,048±0,014
323	84,31±0,17	83,78±0,42	1,034±0,011

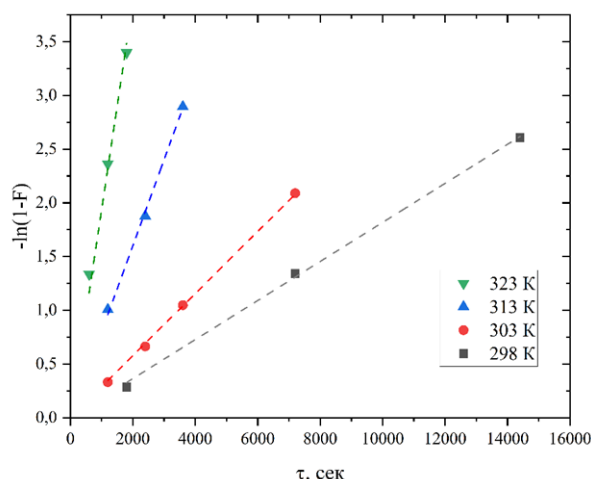


Рис. 1. Кинетика реакции изотопного обмена хлороформа с водой в диапазоне температур 298–323 К

Увеличение температуры с 298 К до 323 К приводит к увеличению скорости реакции практически на порядок: $k^{298\text{K}} = (1,82 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $k^{323\text{K}} = (17,19 \pm 0,85) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. По температурной зависимости наблюдаемой константы скорости в аррениусовских координатах было определено значение наблюдаемой энергии активации процесса: $E_A = 72,5 \pm 3,6 \text{ кДж/моль}$.

Следует отметить, что предложенный в данной работе метод получения дейтерированного хлороформа позволяет получать продукт не только необходимой изотопной ($[D] = 99,8 \text{ ат. \%}$), но и химической чистоты.

Благодарности: Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030».

Литература:

- [1] Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир. 1992. 401 с.
- [2] Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ. 2003. 376 с.
- [3] Харьковская С.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Анализ изотопной чистоты дейтерохлороформа методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в широкой области концентраций // Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. XXXVIII, № 10 (289). С. 51-54.

Кинетика реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой на катализаторах на основе оксидов переходных металлов

Ефимова И.О., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
irina_olegovna13@mail.ru

Химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и водой является перспективным методом разделения изотопов кислорода. Это обусловлено лучшей термодинамикой процесса: значение коэффициента разделения ($\alpha=1,0465-1,0292$ при $T=278-373$ К) значительно больше, чем для применяемых в промышленности вакуумной ректификации воды ($\alpha=1,0078-1,0058$ при $T=323-353$ К) и криогенной ректификации молекулярного кислорода ($\alpha=1,0066-1,0043$ при $T=77-99$ К). Меньшие значения α приводят к увеличению металлоемкости оборудования, а также к необходимости переработки больших объемов сырья на стадии начального концентрирования целевого изотопа [1].

ХИО между углекислым газом и водой является каталитической реакцией. При использовании гетерогенного катализатора процесс идет в 2 стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между углекислым газом и парами воды на активных центрах катализатора и фазовый изотопный обмен между водой и её парами [1]. Поиск эффективных катализаторов для реакции КИО кислорода между углекислым газом и парами воды даёт почву для создания менее масштабных и более экономичных по сравнению с ректификацией установок для разделения изотопов кислорода [1].

В работе представлены результаты исследований катализаторов на основе оксидов переходных металлов, нанесённых на носитель – гамма оксид алюминия. Катализаторы готовили методом пропитки носителя водными растворами нитратов соответствующих металлов с дальнейшим термическим разложением соли на поверхности оксида алюминия.

Все приготовленные катализаторы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и низкотемпературной адсорбцией азота для анализа удельной поверхности и пористости в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Результаты структурных исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты структурных исследований катализаторов

Характеристика	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	
Состав поверхности (РФЛА) MeO : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ мол. % : мол. %	-	76 : 24	98 : 2	99 : 1	2 : 98
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	356	210	205	199	317
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,36	0,32	0,20	0,29	0,41
Средний диаметр пор, нм	5,8	6,2	5,6	5,9	6,1

СД-1-2

Следует отметить, что оксиды кобальта и никеля при нанесении на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из концентрированных растворов нитратов образовали на поверхности носителя корку, что подтверждается данными рентгенофлуоресцентного анализа.

Сравнение каталитической активности исследованных катализаторов проводилось в динамическом режиме в проточном реакторе при идентичных условиях: поток углекислого газа $G_{\text{CO}_2}=26,6$ нл/ч, температура в прямоточном реакторе $T_{\text{p-ра}}=348$ К, температура в насытителе $T_{\text{нас}}=333$ К, мольное отношение потоков углекислого газа и паров воды $\lambda=8,2$. Сравнение активностей катализаторов представлено в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение активности катализаторов на основе оксида никеля при $T=348$ К, $P=0,1$ МПа и $\lambda=8,2$

Образец	Степень обмена F	Наблюдаемая константа скорости k , с^{-1}	Скорость изотопного обмена $R_{\text{ио}}$, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$0,450 \pm 0,043$	$1,77 \pm 0,17$	$10,9 \pm 1,1$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2]	$0,320 \pm 0,021$	$1,50 \pm 0,17$	$9,2 \pm 1,0$
$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2]	$0,418 \pm 0,027$	$2,13 \pm 0,20$	$13,1 \pm 1,3$
$\text{NiO}(2\ \%) / \text{Al}_2\text{O}_3$	$0,550 \pm 0,031$	$3,13 \pm 0,18$	$19,2 \pm 1,1$
$\text{NiO}(99\ \%) / \text{Al}_2\text{O}_3$	$0,724 \pm 0,039$	$5,02 \pm 0,53$	$30,8 \pm 3,3$

Из синтезированных катализаторов только образец на основе оксида железа показал меньшую активность по сравнению с чистым оксидом алюминия. Вероятно, это вызвано тем, что Fe_2O_3 недостаточно прочно закрепился на поверхности носителя – катализатор пылил, оксид железа осыпался с поверхности. Образец $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал значения активности, сравнимые с промышленным катализатором НТК-10-2ФМ [3]. Важно отметить, что поскольку при анализе структурных исследований образца $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ отмечалось, что оксид кобальта образовал на поверхности носителя корку, то можно говорить о активности именно чистого оксида кобальта, а не его композиции с оксидом алюминия.

Синтезированный катализатор на основе оксида никеля проявил наибольшую каталитическую активность в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды, что делает его применение наиболее перспективным на данный момент.

Благодарности: Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030». Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования имени Д.И. Менделеева за проведение структурных исследований катализаторов.

Литература:

- [1] Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ. 2003. 376 с.
- [2] Vorakso I.A., Chebotov A.Yu., Rastunova I.L., Rozenkevich M.B. New Catalysts for Chemical Isotope Exchange between Water and Carbon Dioxide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Vol. 98, No. 12, P. 2870–2873.
- [3] Курчева Т.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Изотопный обмен кислорода между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. №9 (244). С.121-123.

Элементарные химические реакции при атомно-слоевом травлении SiO₂ в плазме фторсодержащих газов

Зиганшин И.И.^{1,2}, Лопает Д.В.¹, Рахимов А.Т.^{1,2}

1 – Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический
факультет, Москва, Россия
ilyaziganshin@gmail.com

Современная плазменная микротехнология основана на эффективном и точном использовании плазмохимических процессов. Для этого требуется их глубокое понимание, что, собственно, позволяет оптимизировать их и разрабатывать новые технологические решения. Одним из таких перспективных процессов является атомно-слоевое травление [1–3] — это метод послойного удаления материала с помощью циклической цепочки самоограничивающихся химических реакций. Процесс атомно-слоевого травления состоит последовательных этапов, которые циклически повторяются: создание модифицированного поверхностного слоя и удаления модифицированного слоя. Важно отметить, что каждая из реакций должна быть самоограничивающейся, т. е. процесс модификации должен затрагивать только верхний (в идеале моноатомный) слой материала, а процесс удаления — удалять только модифицированный слой, не повреждая основной материал. При этом плазма на разных этапах выступает и как источник химически активных частиц, которые модифицируют поверхность материала, в основном радикалов образовавшихся от диссоциации газов прекурсоров, так и как катализатор химических реакций на этапе удаления модифицированного слоя.

Разработка механизмов и сценариев плазменно-стимулированного атомно-слоевого травления имеет большое значение в современных промышленных технологиях микроэлектроники. Достижение атомарной точности обработки поверхности при создании СБИС важно:

- 1) для кремниевой технологии с топологическим размером $\leq 7\text{--}14$ нм, накладывающей жесткие ограничения на процент возможных дефектов в итоговых структурах;
- 2) для микросхем для сверхвысокочастотной (СВЧ) и квантовой электроники, требующих прецизионной точности формирования межслойных контактов, при топологических размерах от сотен нанометров до десятков микрон, например, НЕМ-транзисторов.

На практике реализация подобной схемы оказывается крайне трудной. Низкая повторяемость циклов вплоть до вырождения в непрерывное травление из-за взаимодействия плазмы со стенками реактора, а также создание дефектов и загрязнение нижележащих слоев являются главными проблемами данного процесса. Преодоление этих сложностей и оптимизация каждого шага цикла невозможны без понимания физических процессов, протекающих на поверхности материала, в объеме плазмы и на стенках реактора.

В данной работе рассматривается процесс атомно-слоевого травления SiO₂ в плазме фторсодержащих газов. Одной из ключевых сложностей для решения перечисленных

СД-1-3

проблем оптимизации процесса является непонимание элементарных реакций происходящих при атомнослоевом травлении SiO_2 . Для преодоления этой проблемы нами была проведена серия квантовохимических расчетов методами DFT и DPLNO-CCSD(T) в пакетах ORCA и Firefly. Были определены наиболее вероятный и согласующийся с экспериментальными данными механизм процесса, а также рассчитаны параметры элементарных реакций, в рамках этого механизма.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-91-06102.

Литература:

- [1] Kanarik K. J. et al. Predicting synergy in atomic layer etching // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surface. and Films, 2017. Vol. 35. № 5. P. 05C302.
- [2] Kanarik K. J. et al. Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surface. and Films, 2015. Vol. 33. № 2. P. 020802.
- [3] Kanarik K. J. et al. Universal scaling relationship for atomic layer etching // Journal of Vacuum Science & Technology A. American Vacuum Society, 2021. Vol. 39. № 1. P. 010401.

Взаимодействие C_2 – C_4 алкенов с медьсодержащими центрами в цеолите Cu/H-ZSM-5

Кампф И.А., Лашинская З.Н., Габриенко А.А., Степанов А.Г.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

kampf@catalysis.ru

Металлсодержащие цеолиты являются бифункциональными материалами, поскольку содержат как бренстедовские кислотные центры, группы Si–O(H)–Al, так и металлсодержащие льюисовские кислотные центры. Особый интерес представляют медьсодержащие цеолиты благодаря своим уникальным каталитическим свойствам, обусловленным разнообразием медных центров ($[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$, $[CuOH]^+$, $[Cu_2(\mu-O)]^{2+}$, Cu^{2+} , Cu^+ и др.). Катализаторы на их основе могут быть использованы для превращения алкенов в карбонильные и карбоксильные соединения, а также в ароматические продукты.

В настоящее время медьсодержащие цеолиты активно исследуются применительно к переработке легких алкенов. Так, в работе [1] было показано, что медьсодержащий цеолит ZSM-5 способен превращать этилен в ароматические продукты с большей селективностью по сравнению с превращением на не модифицированном цеолите H-ZSM-5. Авторами работы было предложено, что механизм ароматизации этилена на медьсодержащих цеолитах отличен от механизма, реализуемого на H-формах цеолитов, и предполагает непосредственное вовлечение медных центров. В то же время, в данной работе не были обнаружены поверхностные интермедиаты превращения этилена, а также не был установлен механизм реакции с участием медных центров. В работах [2, 3] было изучено превращение пропилена на медьсодержащих цеолитах. Было показано, что олигомеризация и окисление пропилена протекают через промежуточное образование аллилмедных частиц, которому предшествует образование π -комплексов пропилена с медными центрами. Однако, одни и те же характерные сигналы в спектрах ^{13}C ЯМР и полосы поглощения в ИК-спектрах в данных работах были отнесены к π -комплексу пропилена на разных центрах, а именно на ионах Cu^{2+} [2] и Cu^+ [3]. Следовательно, на данный момент нет единого мнения о том, какие медные центры отвечают за стабилизацию пропилена в виде π -комплекса.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные о механизмах активации и превращения алкенов на медьсодержащих цеолитах немногочисленны и противоречивы. Остается открытым вопрос о том, какой вклад вносят медные центры и БКЦ в превращение алкенов на Cu-цеолитах. Понимание механизма превращения легких алкенов и роли медных и бренстедовских кислотных центров в этих превращениях необходимо для моделирования эффективных катализаторов на основе медьсодержащих цеолитов. При этом начальной стадией превращения алкенов на медьсодержащих цеолитах является образование π -комплексов алкенов с медными центрами.

В данной работе были изучены природа и свойства π -комплексов этилена, пропилена и изобутилена, образующихся при адсорбции на Cu-содержащих цеолитах ZSM-5 методами ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ВМУ (ВМУ – вращение под магическим углом) и квантово-

химических расчетов с использованием теории функционала плотности (density functional theory, DFT). Получены спектральные характеристики разных π -комплексов, изучены их свойства в зависимости от строения молекулы алкена и состояния медного центра.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-13-00070).

Литература:

- [1] Arishtirova, K., Dimitrov, C., Dyrek, K., Hallmeier, K.H., Popova, Z., Witkowski, S. Influences of Copper on Physico-Chemical and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites in the Reaction of Ethene Aromatization // Applied Catalysis A: General, 1992, Vol. 81(1), P. 15–26.
- [2] Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Transformation on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite: Aromatization and Oxidation // Microporous and Mesoporous Materials, 2023, Vol. 350, P. 112448.
- [3] Artsiusheuski, M.A., Verel, R., van Bokhoven, J.A., Sushkevich, V.L. Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane over Copper-Containing Mordenite: Insights into Reaction Mechanism and Product Protection // Angewandte Chemie International Edition, 2023, Vol. 62(44), P. e202309180.

Квантово-химическое моделирование четырёхатомных кластеров PdAg и PdIn: структура и способность к активации водорода

Коляденков А.Р.¹, Пичугина Д.А.², Марков П.В.¹, Стахеев А.Ю.¹

1 – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Москва, Россия

2 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
artyom.kolyadenkov@gmail.com

В настоящее время широко исследуются катализаторы на основе биметаллических наночастиц. Среди них хорошие результаты в ряде процессов гидрирования, в том числе таких значимых, как селективное гидрирование ацетилена и синтез метанола из CO₂ показали композиции на основе фаз PdAg и PdIn [1-3]. Поэтому актуальной задачей является исследование факторов, способствующих высокой эффективности данных катализаторов, в том числе квантово-химическими методами.

Часто для моделирования поверхности катализатора используются отдельные грани объёмных кристаллов. Между тем, характерной особенностью наночастиц, отличающей их от макроскопических образцов, является большое количество координационно-ненасыщенных поверхностных атомов, проявляющих высокую каталитическую активность. По этой причине, перспективным представляется моделирование механизмов реакций, протекающих на наноструктурированных катализаторах, с использованием в качестве моделей активных центров атомных кластеров различного состава [4]. При этом, важным этапом моделирования является определение структуры и энергетических характеристик самих кластеров.

Одной из ключевых стадий реакций гидрирования является активация молекулы H₂ на поверхности катализатора. Этим процессом во многом определяется эффективность и селективность данных реакций. Однако, активация водорода на поверхности биметаллических композиций может сильно отличаться от таковой на монометаллических катализаторах. Поэтому вызывает интерес рассмотрение закономерностей активации водорода именно на биметаллических частицах.

В настоящей работе с помощью метода теории функционала плотности были рассмотрены структура и стабильность биметаллических кластеров Pd_nIn_{4-n} и Pd_nAg_{4-n} (n = 0-4), а также процесс активации H₂ на них. Расчёты проводились в программном пакете ПРИРОДА [5] методом PBE/Λ₂ [6, 7]. Для учёта релятивистских эффектов использовалось скалярно-релятивистское приближение. Изучены закономерности изменения стабильности кластеров, показано, что In-содержащие кластеры более стабильны, чем Ag-содержащие. Рассмотрено протекание процесса диссоциации водорода на PdIn и PdAg кластерах в зависимости от содержания и природы второго металла (Ag, In) в них.

Литература:

- [1] Mashkovsky I. S. et al. // Petroleum Chemistry. 2024. V. 64. P. 1159–1168.
- [2] Markov P. V. et al. // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. P. 842-850.
- [3] Rassolov A. V. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2023. V. 72. P. 2583–2590.

- [4] Butera V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. V. 26. P. 7950-7970.
- [5] Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A. // Russian Chemical Bulletin. 2005. V. 54. P. 820-826.
- [6] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3868.
- [7] Laikov D. N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116-120.

Исследование маршрутов гидрокаталитического превращения глицерина в присутствии бифункциональных катализаторов

Лаврентьев В.А., Самойлов В.О., Порукова Ю.И., Борисов Р.С., Максимов А.Л.
Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия
lavrentev@ips.ac.ru

Использование биомассы для синтеза топлив и их компонентов представляет собой динамично развивающуюся область исследований, значимость которой существенно возросла в течение последних полутора десятилетий. Преобладающий метод получения биодизеля – трансэтерификация растительных масел – неизбежно сопровождается образованием побочного продукта, глицерина-сырца, с выходом 10% от массы перерабатываемого сырья (1 тонна глицерина на 10 тонн биодизеля). Низкое качество образующегося глицерина негативно влияет на экономическую рентабельность производства биодизеля, что определяет переработку данного побочного потока в ценные химические продукты как одну из ключевых задач в химии возобновляемых ресурсов. Неэффективная утилизация значительных объемов глицерина-сырца создает серьезные экологические и экономические проблемы. Следовательно, разработка технологий его конверсии является критически важным аспектом обеспечения устойчивости биоэнергетики.

Каталитический гидрогенолиз рассматривается как ключевой процесс для переработки глицерина, позволяющий получать ценные соединения, такие как 1,2-пропандиол и *n*-пропанол. Основной исследовательской задачей в каскадном превращении глицерина в пропиленгликоль и далее в пропанол выступает создание бифункциональных каталитических систем, сочетающих кислотные центры (для стадии дегидратации) и металлические центры с редокс-активностью (для гидрирования карбонильных интермедиатов). Подобные катализаторы демонстрируют повышенную эффективность гидрогенолиза за счет минимизации побочных реакций и повышения селективности в отношении целевых продуктов, что подтверждается рядом исследований [1,2].

Особый научный и практический интерес представляют бифункциональные системы на основе алюмосиликатов. Данные материалы позволяют осуществлять тонкую настройку кислотно-основных свойств посредством варьирования соотношения Al/Si, оптимизировать пористую структуру и обеспечивать регенерацию катализатора без значительной потери активности благодаря высокой термической стабильности. Нанесение различных металлов на алюмосиликатные носители предоставляет возможность управления активностью и селективностью процесса. В частности, медь, несмотря на сравнительно низкую активность и склонность к спеканию (проблемы, решаемые введением промоторов), обладает значительными преимуществами. К ним относятся: высокая селективность в образовании 1,2-пропандиола, умеренная активность в разрыве связей C-C (минимизирующая образование газообразных продуктов) и относительно низкая стоимость – свойства, которые не всегда присущи катализаторам на основе благородных металлов [3].

СД-1-6

Исследования в проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора продемонстрировали высокую эффективность медь-алюмосиликатной системы (15%-Cu/Al-HMS) в превращении глицерина в низшие спирты. При умеренных температурах (260–280 °С) повышение давления с 4 до 8 МПа обеспечило увеличение выхода целевых пропиловых спиртов (1-пропанол, 2-пропанол) до 27–29 мас.% и выход циклических кислородсодержащих продуктов (диоксаны, диоксоланы) 8–14 мас.% (Рис. 1).

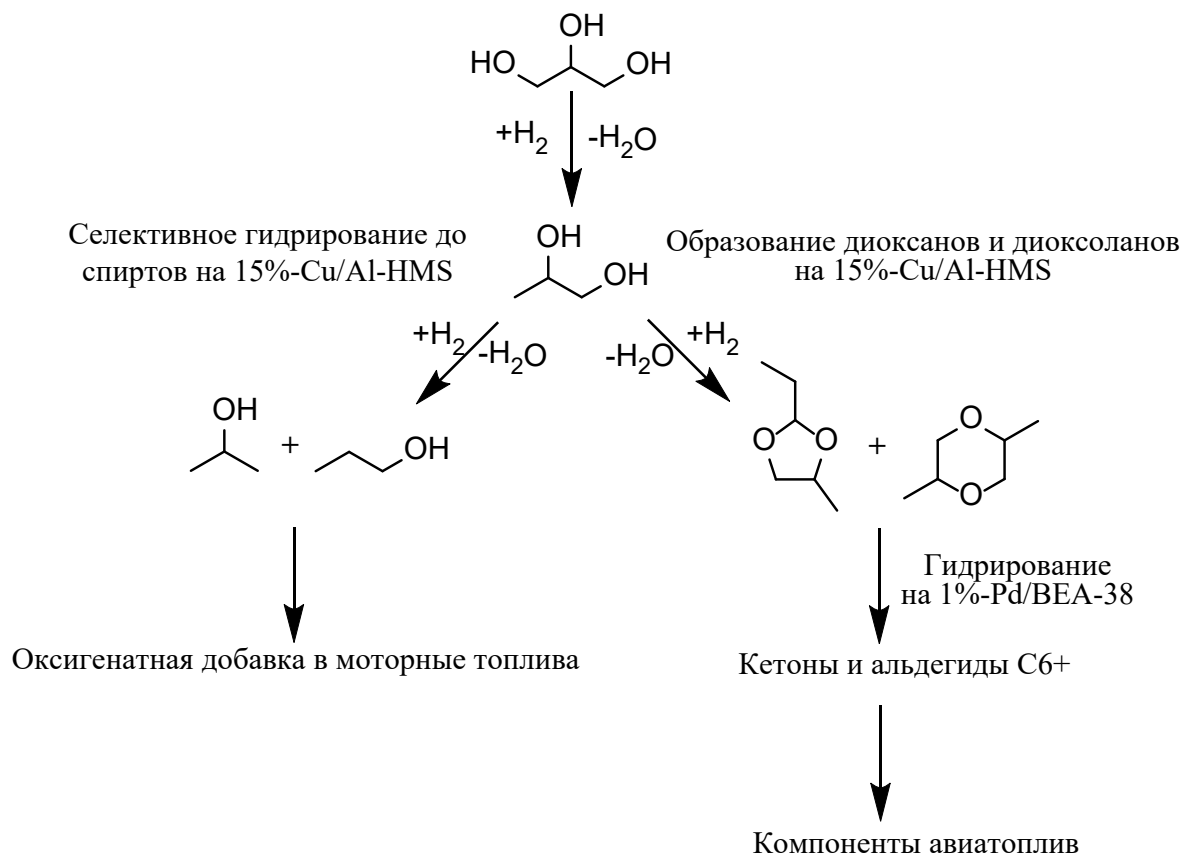


Рис. 1. Маршруты протекания гидрогенолиза глицерина до образования пропиловых спиртов, диоксанов и диоксоланов на бифункциональных катализаторах.

Образующиеся диоксаны и диоксоланы служат ценными строительными блоками для последующего получения высших карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) на бифункциональных катализаторах. Последующая деоксигенация данных соединений позволяет получать целевые углеводороды, соответствующие требованиям к компонентам авиационных топлив. Представленный каскадный подход демонстрирует потенциал глицерина как возобновляемого сырья для получения широкого спектра востребованных продуктов различного назначения.

Литература:

- [1] Zhu S., Qiu Y., Zhu Y., Hao S., Zheng H., Li Y. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids // Catal Today. 2013. V. 212. P. 120–126. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.09.011.
- [2] Greish A.A., Finashina E.D., Tkachenko O.P., Kustov L.M. Preparation of Propanols by Glycerol Hydrogenolysis over Bifunctional Nickel-Containing Catalysts // Molecules. 2021. V. 26. N 6. P. 1565. DOI: 10.3390/molecules26061565.
- [3] Zhao H., Zheng L., Li X., Chen P., Hou Z. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-based catalysts: A short review // Catal Today. 2020. V. 355. P. 84–95. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.011.

Определение механизма орто-пара конверсии противя на наночастицах металлов 1Б группы с использованием реакции дейтеро-водородного обмена

Пшеницын М.Б., Боева О.А.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Москва, Россия*

pshenmichail@gmail.com

Металлические наночастицы рассматриваются как перспективная замена более традиционных материалов в катализе. Это обусловлено как значительно меньшими затратами иногда дорогих металлов, например, палладия и платины, так и получением более активных веществ, чем это возможно в макромире. Исследование наноматериалов зачастую требует больших капиталовложений, поскольку необходимо высокотехнологичное оборудование, иногда недоступное для исследователей. В данной работе представлена методика, на основании которой возможно определение наличия на поверхности наночастиц магнитных центров в широком диапазоне температур, используя модельные реакции орто-пара или пара-орто конверсии водорода и дейтеро-водородного обмена.

Суть метода заключается в следующем. Орто-пара конверсия подразумевает под собой изменение спина молекулы водорода с параллельного на антипараллельный. Данная реакция может протекать как по химическому, так и по магнитному механизмам. Изотопный обмен водорода, в свою очередь, идёт только по химическому механизму. Обе реакции не протекают в газообразном водороде самопроизвольно и требуют наличия катализатора. Соответственно, если экспериментально определить каталитическую активность наночастиц в рассматриваемых модельных реакциях, то если их разница превышает влияние кинетического изотопного эффекта, можно сделать вывод о различии в механизмах процессов. В таком случае реакция орто-пара конверсии протекает по магнитному механизму, для чего наночастицы должны обладать магнитными центрами.

Рассмотрим на примере наночастиц серебра, как может применяться данная методика. На рисунке 1 приведены зависимости логарифма удельной каталитической активности ($K_{уд}$, $\text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) наночастиц Ag в зависимости от обратной температуры. На изображении видно, что при температурах от -196 до примерно -110 °C разница в скоростях протекания орто-пара конверсии водорода и дейтеро-водородного обмена составляет почти порядок, что превышает влияние кинетического изотопного эффекта, создающего разницу в 3-5 раз. Соответственно, следует вывод о наличии магнетизма у образца в области криогенных температур. При температуре -130 °C наблюдается значительное снижение скорости протекания пара-орто конверсии почти до уровня дейтеро-водородного обмена, следовательно, образец теряет магнетизм за пределы криотемператур. Подробно исследование изложено в статье [1].

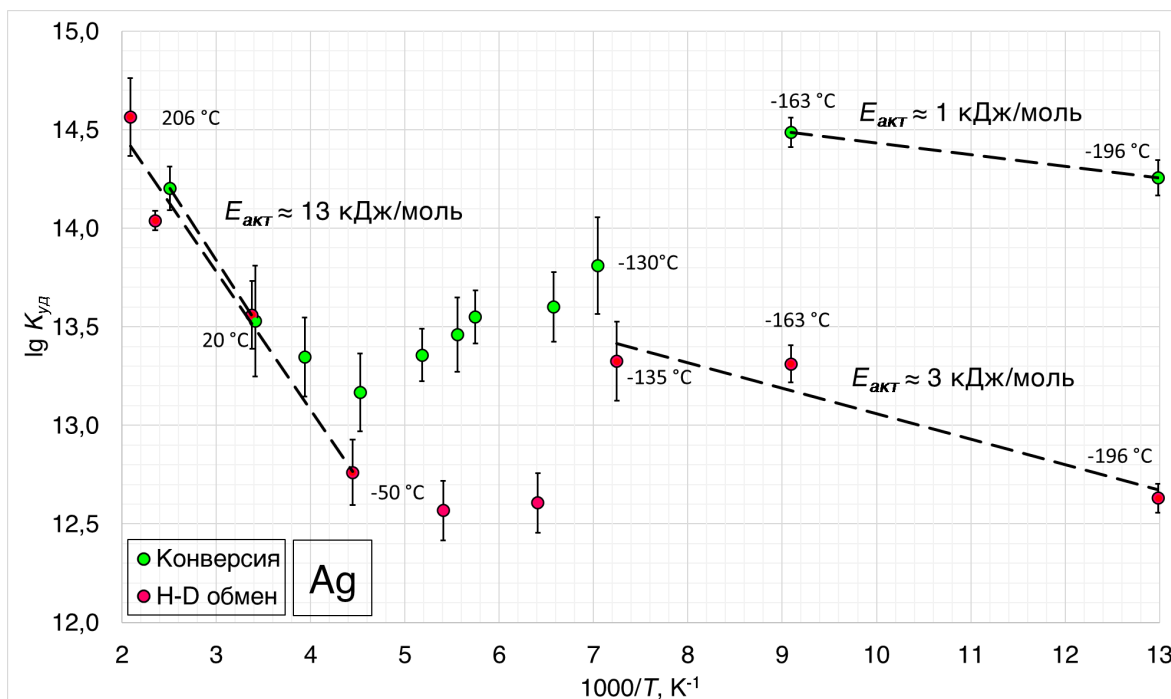


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности наночастиц Ag от обратной температуры в реакциях орто-пара конверсии водорода и дейтеро-водородного обмена

Таким образом, используя реакции орто-пара или пара-орто конверсии водорода и дейтеро-водородного обмена в паре, возможно определять наличие или отсутствие магнитных центров у образца в широком диапазоне температур.

Благодарности: Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Литература:

[1] Pshenitsyn M.B., Boeva O.A., Konopatsky A.S., Antonov A.Yu., Zhavoronkova K.N. Catalysis on Mono- and Bimetallic Cu_nAg_m Nanoparticles of the Silver–Copper System // *Kinetics and Catalysis*. 2024. Vol. 65. P. 188–201. DOI: 10.1134/S0023158424020116.

Исследование влияния собственных значений матрицы скоростей на процесс каталитической полимеризации

Хашпер Б.Л., Юнусова Д.С., Гиззатова Э.Р.
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
bellakhashper@gmail.com

Рассмотрим процесс безобрывной полимеризации диенов на катализаторах Циглера-Натта. Кинетическая схема процесса включает три стадии: рост полимерной цепи; передача цепи на мономер; передача цепи на алюмоорганическое соединение (АОС) (1):



где P_i – растущая полимерная цепь с звеньями, Q_i – образованная полимерная цепь с звеньями, M – мономер, A – АОС, k_p – константа скорости стадии роста полимерной цепи, k_M – константа скорости стадии передачи цепи на мономер, k_A – константа скорости стадии передачи цепи на АОС.

Построим математическую модель процесса (2), характеризующую динамику изменения концентраций каждого реагента в смеси.

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -M(k_p + k_M) \left(P_1 + \sum_{i=2}^{\infty} P_i \right), \\ \frac{dA}{dt} &= -Ak_A \left(P_1 + \sum_{i=2}^{\infty} P_i \right), \\ \frac{dP_1}{dt} &= -k_p MP_1 + (k_M + k_A A) \sum_{i=2}^{\infty} P_i, \\ \frac{dQ_1}{dt} &= (k_M A + k_A A) P_1, \\ \frac{dP_i}{dt} &= k_M M (P_{i-1} - P_i) - (k_M A + k_A A) P_i, \quad i \geq 2, \\ \frac{dQ_i}{dt} &= (k_M M + k_A A) P_i, \quad i \geq 2. \end{aligned} \quad (2)$$

Анализ динамики изменения концентраций веществ [1] выявил, что, начиная с определенного момента времени $t=t_1$, изменения становятся незначительными, функции скоростей достигают стационарного состояния. Обозначим $\sum_{i=2}^{\infty} P_i$ как $P_{2,\infty}$, $\sum_{i=2}^{\infty} Q_i$ как $Q_{2,\infty}$. Определим матрицу частных производных, демонстрирующую значимость вклада каждого вещества в значение скорости каждой реакции с течением времени (3):

$$\begin{pmatrix} MP_1 & MP_{2,\infty} & AP_1 & AP_{2,\infty} \\ P_1 & P_{2,\infty} & 0 & 0 \\ M & 0 & A & 0 \\ 0 & M & 0 & A \\ 0 & 0 & P_1 & P_{2,\infty} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \\ P_1 \\ P_{2,\infty} \\ A \end{pmatrix} \quad (3)$$

СД-1-8

Найдем собственные значения матрицы (3), используя характеристическое уравнение [2], теорему Виета, а также условие, что сумма собственных значений, соответствующих P_1 и $P_{2,\infty}$, должна быть равна 0:

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0, \\ \lambda_2 = \sqrt{-P_1 P_{2,\infty} + A P_1 + A M + M P_{2,\infty}}, \\ \lambda_3 = -\sqrt{-P_1 P_{2,\infty} + A P_1 + A M + M P_{2,\infty}}, \\ \lambda_4 = P_1 + P_{2,\infty}. \end{cases} \quad (4)$$

Найденные собственные значения (4) демонстрируют, что процесс безобрывный, квазистационарный, соблюдается закон сохранения массы веществ.

Предлагаемая методика апробирована на процессе безобрывной полимеризации диенов. Использовались следующие входные данные: $P_1^0 = 6.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $M^0 = 1.5$ моль/л, $A^0 = 0.03$ моль/л, $k_p = 17.38$, $k_M = 0.024$, $k_A = 1.47$. Разработано программное обеспечение на языке Python. Решена система уравнений (2), построены молекулярно-массовые распределения $P_{2,\infty}$, $Q_{2,\infty}$ и $P_{2,\infty} + Q_{2,\infty}$. На рис. 1 представлены молекулярно-массовые распределения $P_{2,\infty}$, $Q_{2,\infty}$ и $P_{2,\infty} + Q_{2,\infty}$ для $t = 2$ мин (а) и $t = 90$ мин (б). Для наглядности графики построены по логарифмической шкале по оси X. Из рисунка 1 видно, что с течением времени доля $P_{2,\infty}$ увеличивается, а доля $Q_{2,\infty}$ уменьшается.

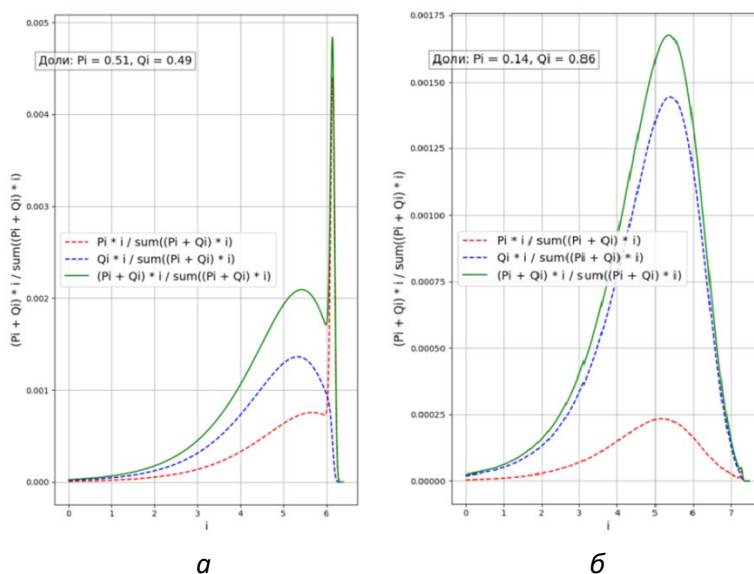


Рис. 1. Молекулярно-массовые распределения $P_{2,\infty}$, $Q_{2,\infty}$ и $P_{2,\infty} + Q_{2,\infty}$ при $t = 2$ мин (а) и $t = 90$ мин (б)

Таким образом, предлагаемая методика позволяет эффективно описывать процесс каталитической полимеризации и может применяться для управления процессом.

Литература:

- [1] Гиззатова Э.Р., Подвальный С.Л., Спивак С.И. Поиск кинетических констант при моделировании процессов полицентровой безобрывной полимеризации диенов // Вестник воронежского государственного технического университета. 2020. Т.16. №5. С. 13-18.
- [2] Воробьев А.Х., Богданов А.В. Кинетика нелинейных химических систем. Учебное пособие. М.: МГУ. 2019. 158 с.

Предсказание электронных свойств оксидов переходных металлов с помощью псевдо-гибридного функционала электронной плотности ACBN0 в программном пакете FHI-aims

Артюкова С.А., Левченко С.В.

*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
svetlana.artiukova@skoltech.ru*

Современные методы квантово-химического моделирования играют ключевую роль в изучении каталитических процессов, позволяя предсказывать активность и селективность катализаторов на атомарном уровне. Однако, традиционные подходы на основе функционала плотности (ТФП) часто сталкиваются с проблемами при описании сильно коррелированных электронных систем, характерных для оксидов переходных металлов, которые зачастую выступают в качестве подложки для каталитических центров. Одним из наиболее эффективных с точки зрения вычислительных затрат является включение поправки Хаббарда (U) для локализованных электронных оболочек. Однако, в случае изучения каталитических свойств активных центров новых материалов, невозможно корректно выбрать значение параметра U опираясь лишь на данные из литературы, так как химическое окружение атома на поверхности может существенно отличаться, что напрямую может влиять на выбор значения поправки. Метод ACBN0 [1] позволяет вычислить поправку Хаббарда исходя из электронной плотности в ходе расчета в рамках ТФП, что помогает скорректировать значения таких характеристик как энергия адсорбции и величина барьера реакции.

В ходе работы метод ACBN0 был имплементирован в пакет FHI-aims [2], который представляет собой полноэлектронный код для вычисления электронной структуры на основе численных атомоцентрированных орбиталей. Преимуществом использования данного пакета по сравнению с Quantum Espresso [3], для которого метод ACBN0 был реализован изначально, является наличие локализованного базиса, который позволяет напрямую моделировать локализованные состояния d- и f- оболочек переходных металлов.

Имплементированный код был протестирован на объемных структурах оксидов переходных металлов - TiO₂(rutile), MnO, NiO и ZnO (wurtzite), для которых было продемонстрировано улучшенное предсказание зонной структуры.

	TiO ₂	MnO		NiO		ZnO
	прямая	прямая	непрямая	прямая	непрямая	прямая
Эксперимент	3.03 [4]	4.1[5]		4.0 [5]		3.3 [6]
PBE	1.83	1.40	0.85	1.11	0.97	0.75
ACBN0 (FHI-aims)	2.74	2.86	2.31	4.69	4.11	2.68
ACBN0 (QE) [1]	2.83	2.31	2.83	3.80	4.29	2.91

Табл. 1. Ширина запрещенной зоны (в эВ) для оксидов переходных металлов.

Литература:

- [1] Agapito L. A., Curtarolo S., Buongiorno Nardelli M. Reformulation of DFT+ U as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery //Physical Review X. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 011006.
- [2] Blum V. et al. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals //Computer Physics Communications. – 2009. – Т. 180. – №. 11. – С. 2175-2196.
- [3] Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantumsimulations of materials //Journal of physics: Condensed matter. – 2009. – Т. 21. – №. 39. – С. 395502.
- [4] Pascual J., Camassel J., Mathieu H. Fine structure in the intrinsic absorption edge of ti o 2 //Physical Review B. – 1978. – Т. 18. – №. 10. – С. 5606.
- [5] Kurmaev E. Z. et al. Oxygen x-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2008. – Т. 77. – №. 16. – С. 165127.
- [6] Dong C. L. et al. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2004. – Т. 70. – №. 19. – С. 195325.

Коррозия поликристаллических Rh(poly) и Pd(poly) в атмосфере O₂ и в процессе высокотемпературного окисления аммиака воздухом при T = 1133 K

Жирнова А.С., Саланов А.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

zhirnova@catalysis.ru

Высокотемпературное окисление NH₃ воздухом до оксида азота NO на платиноидных сетках применяется для промышленного производства азотной кислоты, используемой для получения сельскохозяйственных удобрений. В процессе окисления NH₃ платиноидные сетки подвергаются коррозии, в результате снижаются активность и прочность сеток, а также увеличиваются потери катализатора. Для повышения эффективности таких катализаторов активно исследуются коррозионные структуры на поверхности использованных в окислении NH₃ катализаторов. Повышенное внимание уделяется изучению влияния металлов Pt, Pd, Rh на активность и коррозию катализаторов. Не смотря на высокую химическую и коррозионную устойчивость, а также стабильность при высоких температурах металлов платиновой группы (МПГ), они тем не менее подвергаются окислению и коррозии в реакционных средах, особенно в условиях протекания каталитических реакций окисления. В ходе высокотемпературного окисления NH₃ до NO на платиноидных сетках обнаруживаемая каталитическая коррозия и унос металлов могут быть связаны в том числе с окислением металлов, включающим образование летучих и твердых оксидов металлов. Pt, Pd, Rh, применяемые при изготовлении сплавов для производства платиноидных сеток, также подвергаются окислению и коррозии в окислительной среде. В данной работе, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), при энергии электронов зонда микроскопа (E_0) 5 и 20 кэВ в интервале увеличений $\times 50 - \times 100k$, охарактеризованы морфология, фазовый и химический состав поверхностных и приповерхностных областей коррозионных структур на поликристаллических образцах Rh(poly) и Pd(poly), после отжига в O₂ и окисления NH₃ воздухом при давлении 3.6 бар и температуре 1133 K.

В настоящей работе образцы Pd(poly) и Rh(poly) отжигались в атмосфере O₂ при 1100 K близкой к температуре окисления NH₃ кислородом воздуха на этих образцах (~1133 K). Для Rh, Pt и Pd значение 1100 K близко к температуре Таммана, поскольку при данной T для этих металлов величина $T/T_{пл}$ имеет значения 0.49, 0.54 и 0.6, что означает высокую подвижность атомов металлов. Вследствие этого, процессы рекристаллизации и окисления этих металлов могут протекать очень активно как в атмосфере O₂, так и в ходе окисления NH₃. На поверхности Rh(poly) был обнаружен сплошной оксидный слой Rh₂O₃, состоящий из частиц и кристаллов с размерами 25–50 нм после отжига в O₂, и из агломератов с размерами 0.5–1.0 мкм после окисления NH₃. В начале окисления NH₃ при $t \leq 1$ ч, на поверхности оксидного слоя регистрируются металл-оксидные волокнистые агломераты из нано-волокон и -кристаллов с размером 25–50 нм. После продолжительного окисления NH₃ при $t = 5-10$ ч, на поверхности оксидного слоя обнаруживается сплошной слой из кристаллов с пирамидальной формой с

СД-II-2

размерами у основания пирамиды равными 0.3–0.5 мкм, на вершине - 0.05–0.1 мкм и длиной около 1–2 мкм. В течение всего используемого периода окисления NH_3 на $\text{Rh}(\text{poly})$ фиксируются близкие концентрации элементов для Rh (25.9–29.2 ат.%) и O (48.2–49.0 ат.%), свидетельствующие об оксиде родия Rh_2O_3 . На $\text{Pd}(\text{poly})$ после отжига в O_2 обнаруживается сплошной неоднородный оксидный слой из частиц PdO размером 50–200 нм, а после окисления NH_3 фиксируются волокнистые агломераты и палладиевые “cauliflowers”. В начале окисления NH_3 ($t \leq 1$ ч), на поверхности оксидного слоя образуются металл-оксидные волокнистые агломераты из нано-волокон и -кристаллов с размером 25–50 мкм. В процессе продолжительного окисления NH_3 (в течение 5 ч) на поверхности $\text{Pd}(\text{poly})$ формируется сплошной коррозионный слой из палладиевых металлических “cauliflowers” различной формы с размером 10–30 мкм. Зафиксированные морфология поверхности и химический состав свидетельствуют об окислении NH_3 на оксиде PdO в начале процесса ($t \leq 1$ ч), и об окислении NH_3 на металлическом палладии в ходе более длительного протекания процесса ($t \geq 5$ ч). Данные по отжигу в O_2 и окислению NH_3 на $\text{Rh}(\text{poly})$, $\text{Pd}(\text{poly})$ свидетельствуют, что как растворение кислорода в металле, так и образование частиц и кристаллов оксидов металлов существенно влияют на каталитическую коррозию, инициированную окислением NH_3 . В процессе окисления аммиака на этих металлах, молекулы NH_3 реагируют с кислородом оксидов PdO и Rh_2O_3 , в результате этих процессов, образующиеся молекулы NO десорбируются, а атомы Pd^0 , Rh^0 выделяются на поверхность. Мигрирующие атомы Pd^0 , Rh^0 на поверхности оксидов образуют металл-оксидные волокнистые агломераты на $\text{Pd}(\text{poly})$ и $\text{Rh}(\text{poly})$ и пирамидальные кристаллы на $\text{Rh}(\text{poly})$. В ходе этих процессов постепенно формируются различные коррозионные слои и осуществляется глубокая структурная перестройка поверхности металлов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 24-23-20028 от 12.04.2024) и Правительства Новосибирской области (грант № 24-23-20028 р-83 от 22.03.2024). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Приготовление углеродных подложек катализаторов путем химической активации гидроуглей, полученных из древесины осины

Агеев Я.И.¹, Микова Н.М.¹, Иванов И.П.¹, Жижаев А.М.¹, Барышников С.В.¹, Кузнецов Б.Н.^{1,2}

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

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

yaroslav37x@gmail.com

Пористые углеродные подложки катализаторов имеют ряд преимуществ по сравнению с оксидными носителями, такие как инертность, что позволяет их использовать в агрессивных средах, регулируемые пористость и площадь поверхности, возможность создания разнообразных поверхностных функциональных групп [1]. Для приготовления углеродных подложек катализаторов используется широкий ряд углеродных прекурсоров. В последние годы возрос интерес к приготовлению углеродных подложек и катализаторов на основе биоуглей, получаемых из возобновляемого растительного сырья. Перспективным прекурсором для их получения являются т.н. гидроугли, образующиеся в процессе гидротермальной карбонизации влажной биомассы при 180-250 °С в субкритической воде, которая является нетоксичной и недорогой средой [2]. Гидроугли, полученные из влажного растительного сырья, по своей теплопроводной способности близки к бурому углю и поэтому применяются в качестве топлива.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования гидроуглей для получения пористых углеродных подложек и твердых кислотных катализаторов на их основе.

Гидроугли из древесины осины получали гидротермальной карбонизацией при повышенном давлении и температуре в течение 8 ч. Выходы гидроуглей, полученные при 180 °С, 210 °С, 230 °С и 240 °С (НС-180, НС-210, НС-230 и НС-240), составили 69,1%, 56,4%, 45,6% и 46,5% соответственно.

Для развития пористой структуры образцы гидроуглей НС-180 и НС-230 были активированы KOH, $K_3[Fe(CN)_6]$ и $Fe(NO_3)_3$ при температуре 800 °С.

Строение гидроуглей исследовано с помощью методов РФА, ИКС, СЭМ, химического и элементного анализов. Установлено, что по мере повышения температуры обработки биомассы происходит деполимеризация гемицеллюлоз и целлюлоз и конденсация образовавшихся низкомолекулярных соединений с получением псевдолигнина, который образует микросферы на поверхности. Был проведён термический анализ полученных подложек. Согласно исследованиям удельной поверхности исходные гидроугли являются не пористыми материалами ($S_{БЭТ} < 1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Состав жидких продуктов образующихся в процессе гидротермальной карбонизации древесины осины был проанализирован с использованием методов ГХ-МС и ВЭЖХ.

По данным метода БЭТ удельная поверхность подложек на основе гидроуглей варьируется от 199 до 1381 $\text{м}^2/\text{г}$ и объем пор от 0,21 до 0,8 $\text{см}^3/\text{г}$ (табл. 1).

Табл.1. Текстурные характеристики углеродных подложек из гидроуглей осины

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{микро}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г
НС-180-800	505	454	0,21
НС-230-800	420	357	0,18
НС-180-КОН-800	985	894	0,40
НС-230-КОН-800	1381	1180	0,80
НС-180-К ₃ [Fe(CN) ₆]-800	586	320	0,48
НС-230-К ₃ [Fe(CN) ₆]-800	529	363	0,38
НС-180-Fe(NO ₃) ₃ -800	199	22	0,63
НС-230-Fe(NO ₃) ₃ -800	310	8	0,63

Методом СЭМ установлено, что микросферы, образовавшиеся из псевдолигнина, сохраняются на поверхности подложек в виде углеродных микросфер после активации (рис. 1.). Методом РФА идентифицирован фазовый состав графитизированных образцов, определена степень их графитизации.

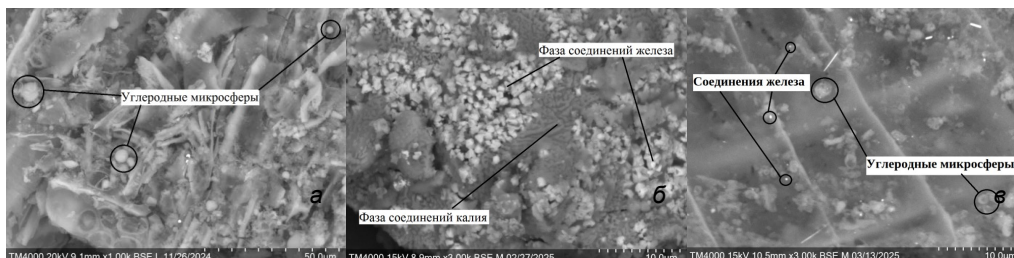


Рис. 1. Поверхность образца исходного гидроугля НС-230 (а); после пропитки К₃[Fe(CN)₆] с последующей карбонизацией при 800 °С (б); после отмывки карбонизованного образца HCl (в).

Сопоставлены свойства подложек, полученных активацией гидроуглей соединениями, содержащих калий (КОН), железо (Fe(NO₃)₃), калий и железо (К₃[Fe(CN)₆]). Активация КОН позволила достичь наиболее высокой удельной поверхности (1381 м²/г), тогда как нитрат железа способствует преобразованию углерода в устойчивую графитовую форму, но с наиболее низкой удельной поверхностью (199 м²/г). Активация гидроугля К₃[Fe(CN)₆], который имеет в своем составе как атомы калия, так и железа, позволила получить частично графитовую углеродную подложку с более высокой удельной поверхностью (586 и 529 м²/г), чем в случае использования Fe(NO₃)₃.

Путем обработки пористых подложек на основе гидроуглей серной и хлорсульфоновой кислотами получены твердые кислотные катализаторы.

Благодарности: Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 25-13-20007 (<https://rscf.ru/project/25-13-20007/>), гранта Красноярского краевого фонда науки.

Литература:

- [1] Galyaltdinov S., Brusko V., Khannanov A., Dimiev A. M. // Diamond and Related Materials. 2024. V. 142. P. 110826.
- [2] Yuan X., Dissanavake P.D., Gao B., Liu W.J., Lee K.B., Ok Y.S. // Journal of Environmental Management. 2021. V. 296. P.113128.

Подготовка каталитической системы процесса гидроочистки дизельного топлива с использованием информационно вычислительной аналитической системы компоновки реактора

Кифятов В.Р.¹, Зайнуллин Р.З.², Губайдуллин И.М.²

1 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

2 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

kifyatov_vitaliy@mail.ru

Современные крупные НПЗ характеризуются очень сложной организацией потоков, и практически на все вторичные установки и процессы поступает компаундированное сырье. Изменение состава сырья установки влияет на условия проведения процесса, материальный баланс, качество продуктов, взаимодействие с каталитическими системами, их эффективность и срок эксплуатации.

Современные катализаторы процесса гидроочистки, как правило дорогостоящие и актуальным остается вопрос эффективного использования и увеличения срока службы катализатора.

Одним из основных и наиболее важным, является подготовка каталитической системы: проведение расчётов каталитической системы, правильная загрузка слоя катализатора, проведение сульфирования.

Применение информационно вычислительной аналитической системы позволяет подбирать оптимальную компоновку реактора при заданных входных данных, генерировать диаграмму загрузки катализаторов.

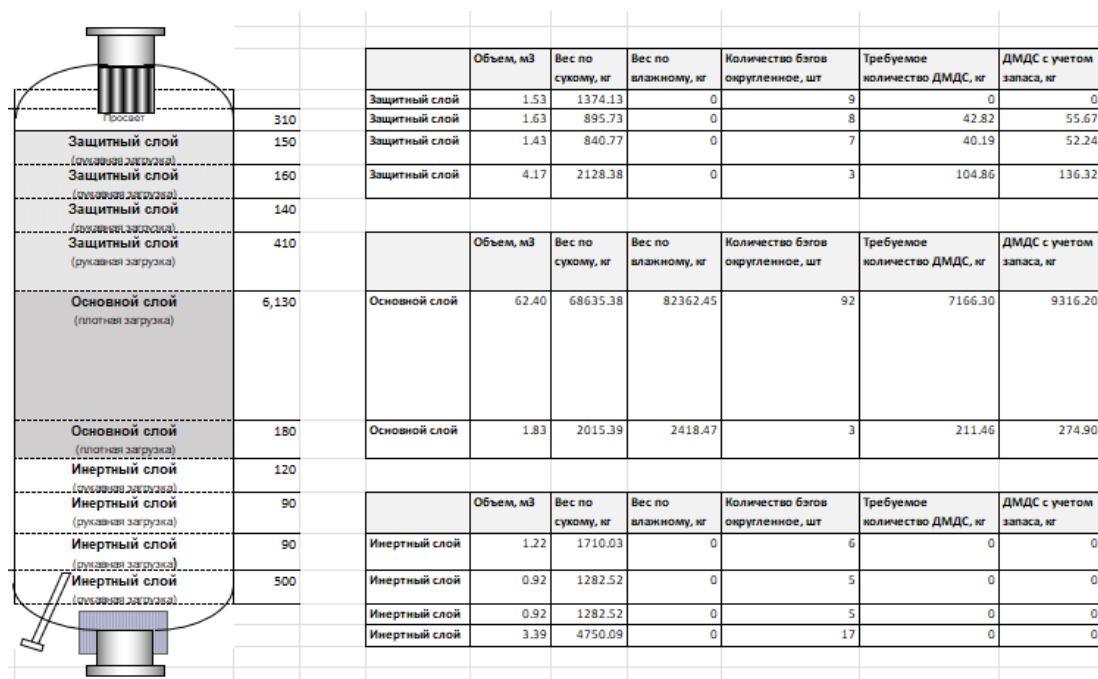


Рис. 1. Графическая диаграмма загрузки реактора гидроочистки

На рисунке 1 представлен полученный результат работы информационно вычислительной аналитической системы - графическая диаграмма загрузки реактора гидроочистки. В данной диаграмме отражено графическое представление распределения

катализатора внутри реактора, указываются параметры загрузки катализаторов и инертных материалов.

Применение полученных результатов позволят обеспечить:

- контроль пусконаладочных работ (ПНР) на каждом этапе;
- обеспечение полного сульфидирования катализатора;
- достижение оптимальной каталитической активности;
- расчет времени проведения сульфидирования;
- минимизация перепадов давления;
- оптимизация графика ПНР.

Инженеру-технологу производственной площадки при проведении работ по загрузке катализатора, применение вычислительно аналитической системы позволит учитывать все особенности и свойства катализатора, как для проектных расчётов по оптимизации и прогнозированию работы катализатора, так и для правильного проведения пусконаладочных работ промышленных установок гидрогенизационных процессов.

Процессы переработки вторичных дистиллятов приобретают все большее значение для получения высококачественных товарных дизельных топлив. А в связи с постоянным ужесточением экологических требований, актуальной задачей является как разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов, разработка новых эффективных катализаторов, так и применение специализированного программного обеспечения с целью увеличения срока службы катализатора и улучшения технико-экономических показателей работы установки гидроочистки.

Литература:

[1] Кифятов В.Р., Зайнуллин Р.З., Губайдуллин И.М., Губайдуллин И.И. // РОСКАТАЛИЗ. V Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов. 2025. С. 732-733.

Дегидрирование пропана на Pt-Ga₂O₃ катализаторах, нанесённых на высокопористый оксид кремния MCM-41

Зубков А.В., Бугрова Т.А., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
zubkov.chem@gmail.com

Процесс каталитического дегидрирования пропана с целью получения пропилена остается актуальным в химической промышленности, что связано с растущим спросом на пропилен, ценный полупродукт для получения полимеров и ценных органических соединений. Наиболее широко используемыми коммерческими катализаторами для дегидрирования C₃-C₅ алканов являются алюмохромовые (CrO_x/Al₂O₃) и платина-оловянные (Pt-SnO_x/Al₂O₃) катализаторы. Однако алюмохромовые катализаторы содержат токсичные соединения Cr(VI), а катализаторы с платиной отличаются высокой стоимостью [1], что делает актуальной разработку альтернативных катализаторов на основе новых каталитических композиций или при снижении содержания платины и хрома.

Перспективной системой является сочетание Pt-Ga₂O₃, поскольку оба компонента проявляют активность в процессе дегидрирования пропана. Кроме того, добавление галлия способствует улучшению дисперсности частиц платины и стабилизирует работу каталитической системы. При этом использование оксида алюминия в качестве носителя для катализаторов дегидрирования обладает недостатком – высокой кислотности поверхности, что снижает селективность по отношению к целевым продуктам. Катализаторы, синтезированные с использованием оксиднокремниевых мезопористых материалов, имеют низкую кислотность поверхности, что способствует улучшению селективности в процессе дегидрирования углеводородов [2]. Также одной из ключевых задач при использовании частиц платины является предотвращение их агрегации при высоких температурах.

В настоящем исследовании были синтезированы и изучены катализаторы Pt-Ga₂O₃ на основе высокопористого носителя MCM-41 для дегидрирования пропана. Синтез MCM-41 был выполнен из жидкого стекла (силикат натрия с отношением SiO₂/Na₂O=2,94, «Промстеклоцентр») в щелочной среде с использованием цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) в качестве темплата. Катализаторы Pt-Ga/SiO₂ (9 мас.% Ga₂O₃, 1 мас.% Pt) были синтезированы методом последовательной пропитки водными растворами нитрата галлия и H₂PtCl₆. Прокаливание катализаторов проводилось при 600 °C.

Удельная поверхность исходного носителя MCM-41 составляет 1080 м²/г. Последовательное нанесение активных компонентов приводит к уменьшению удельной поверхности (842-512 м²/г), объема и диаметра пор, что связано с распределением компонентов в порах носителя.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что катализаторы содержат фазы аморфного диоксида кремния и β-Ga₂O₃. В Pt-содержащих образцах обнаружены металлические частицы платины, причём уширение рефлексов платины указывает на

присутствие мелких частиц размером менее 3 нм, локализованных в порах МСМ-41, что подтверждено методом ПЭМ (рисунок 1а).

По данным температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ-Н₂), присутствие платины в катализаторах на основе МСМ-41 повышает восстанавливаемость оксида галлия, сдвигая температуру восстановления в область 550–640 °С. Это свидетельствует о взаимодействии между Pt- и Ga-содержащими фазами, что может способствовать формированию сплавных Pt-Ga частиц в восстановительных условиях процесса дегидрирования.

Катализатор Pt/МСМ-41 показал высокую конверсию пропана (свыше 30 %, рисунок 1б), что обусловлено высокой удельной поверхностью и активностью металлической платины. Добавление водорода в реакционную смесь снижает конверсию, но повышает стабильность катализатора, минимизируя образование углеродных отложений. На третьем цикле конверсия достигает 41% без водорода и 45% с водородом, при этом селективность увеличивается за счёт подавления побочных реакций и блокировки неселективных активных центров. По сравнению с Pt-Ga катализатором, Pt/МСМ-41 демонстрирует более высокую конверсию. Для Pt-Ga катализатора конверсия в первом цикле составляет 18% при селективности 95%, но во втором и третьем циклах падает до 8% и 83% при 600°С из-за перераспределения оксида галлия, что ограничивает доступ к активной поверхности платины. Введение водорода в смесь снижает как конверсию, так и селективность Pt-Ga катализаторов.

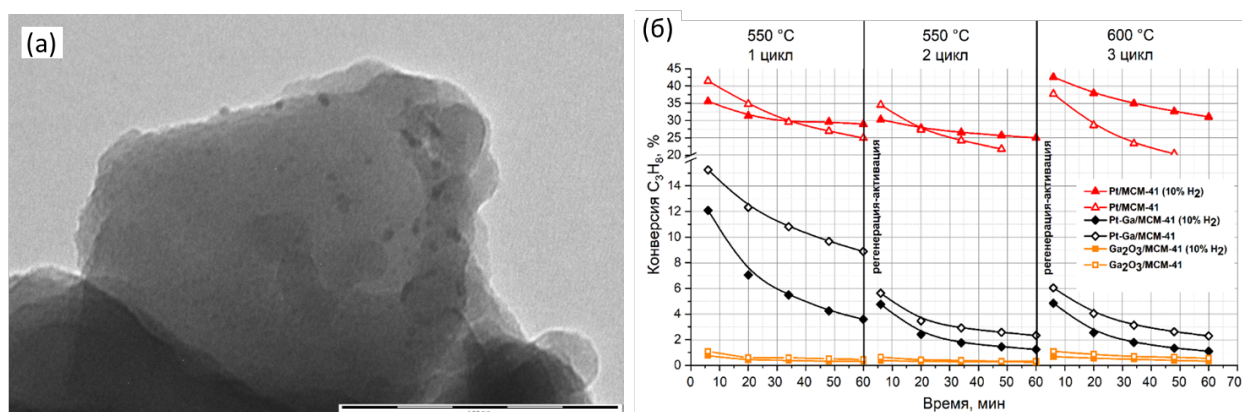


Рис. 1. ПЭМ изображение катализатора Pt/МСМ-41 (а) и зависимости конверсии пропана на полученных катализаторах на основе МСМ-41 от времени реакции дегидрирования при 550 и 600 °С в течение трех циклов реакция-регенерация (б)

Таким образом, разработанный подход позволяет получить носители МСМ-41 с упорядоченной мезопористой структурой, которые обладают значительным потенциалом для применения в катализаторах дегидрирования лёгких парафинов благодаря высокой удельной поверхности и открытой пористой структуре.

Благодарности: Работы выполнены при поддержке программы стратегического развития Томского государственного университета «Приоритет 2030».

Литература:

- [1] Searles K., Chan K.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V.140. P. 11674–11679.
- [2] Al-Awadi A.S., El-Toni A.M. et al. // Crystals. 2020. V.10. №7.

Синтез и исследование катализаторов $M_{0.2}Ni_{0.8}O_y/Al_2O_3$ ($M = Ce, La, Mg, Zr, Al$) для три-риформинга метана

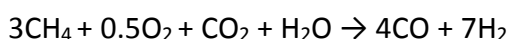
Коваленко Е.Н.^{1,2}, Матус Е.В.^{1,2}, Сухова О.Б.², Яшник С.А.², Стонкус О.А.², Капишников А.В.²,
Хайрулин С.Р.²

1 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

lizavetakovalenko@mail.ru

Три-риформинг метана (TRM) – перспективный каталитический процесс для ресурсосберегающей конверсии некондиционных метаносодержащих газов систем шахтной дегазации, свалочного газа и биогаза в водородсодержащий газ.



Для работы с сырьем, характеризующимся многокомпонентностью и различным соотношением О/С, катализаторы TRM должны отличаться устойчивостью к зауглероживанию, спеканию и ре-окислению в условиях реакции, а также высокой эффективностью конверсии CO_2 , учитывая наличие более реакционноспособных кислородсодержащих агентов (O_2 , H_2O) [1]. Широкое применение для процесса TRM нашли нанесенные на различные оксидные носители никелевые катализаторы. Актуальной задачей является повышение устойчивости Ni-катализаторов к дезактивации [2].

В настоящей работе с целью развития методов направленного регулирования физико-химических и функциональных свойств материалов и разработки эффективного катализатора TRM выполнен синтез серии катализаторов $M_{0.2}Ni_{0.8}O_y/Al_2O_3$ ($y = 0.8–1.2$) при варьировании типа промотора ($M = Ce, La, Mg, Zr, Al$); изучены закономерности формирования катализаторов, их физико-химические характеристики и каталитические свойства; установлена корреляционная зависимость «структура–функциональные свойства».

Катализаторы $M_{0.2}Ni_{0.8}O_y/Al_2O_3$ ($M = Ce, La, Mg, Zr, Al$; $y = 0.8–1.0$) синтезировали цитратным золь-гель методом при постоянном содержании никеля (~10 мас. %) и мольном соотношении Ni/M равном 4. Исходные, активированные и отработанные образцы исследовали комплексом физико-химических методов (термический анализ, низкотемпературная адсорбция N_2 , рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом). Тестирования катализаторов в TRM проводили при атмосферном давлении, скорости газового потока 200 мл/мин в кварцевом трубчатом реакторе с неподвижным слоем (внутренний диаметр = 11 мм) при варьировании температуры (600–850°C) и мольного соотношения компонентов ($CH_4:O_2:CO_2:H_2O:He = 1:0.5:0.2:0.2:1.8$; $CH_4:O_2:CO_2:H_2O:He = 1:0.2:0.3:0.3:0.8$). Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 2000М».

Показано, что катализаторы $M_{0.2}Ni_{0.8}O_y/Al_2O_3$ после прокаливании в воздушной атмосфере при 500°C являются мезопористыми материалами, в которых преимущественная форма стабилизации катионов никеля (NiO, Ni–Al–O, Ni–M–O) и их восстанавливаемость зависят от типа промотора M. Выявлено, что в случае $M = Ce, La$ и, особенно, Al катионы никеля

преимущественно стабилизированы в составе сложного оксида Ni-M-O , наряду с формированием кластеров и наночастиц типа NiO с разупорядоченной структурой и стабилизацией Ni^{2+} в составе шпинельной структуры оксида алюминия (для $\text{M} = \text{Ce}, \text{La}$). Для $\text{M} = \text{Zr}$ – никель, главным образом, находится в составе частиц NiO со средним размером ~ 20 нм, часть катионов никеля также входит в состав Ni-Al-O . В случае $\text{M} = \text{Mg}$ катионы никеля преимущественно образуют поверхностную совместную фазу Ni-Mg-Al-O .

Установлено, что после восстановительной активации катализаторов при 800°C происходит формирование каталитически активных металлических Ni^0 частиц, средний размер которых уменьшается в ряду Zr (25 нм) > без модифицирования (14) > La (11 нм) > Mg (8 нм) > Ce (5 нм). По данным РФА *in situ* температура формирования металлической фазы увеличивается в следующем ряду M : $\text{Zr} < \text{Ce} < \text{без модифицирования} < \text{La} \sim \text{Mg} \sim \text{Al}$, что хорошо коррелирует со способностью к восстановлению образцов, уменьшающейся по данным H_2 -ТПВ в следующей зависимости от M : $\text{Zr} > \text{без модифицирования} \sim \text{Ce} \sim \text{La} > \text{Al} > \text{Mg}$.

Определено, что в процессе ТРМ в присутствии катализаторов $\text{M}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ выход H_2 увеличивается (60 $\rightarrow$ 90 %) в ряду M : $\text{Zr} \ll \text{Ce} < \text{Mg} < \text{La} < \text{Al}$. В условиях реакции ТРМ промотирование Mg повышает устойчивость Ni к спеканию, Zr – к ре-окислению, а Ce – к зауглероживанию. Выявлен оптимальный состав катализатора $\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$, обеспечивающий в ТРМ при 800°C как высокую активность, так и устойчивость к зауглероживанию.

Литература:

- [1] Матус ЕВ, Коваленко ЕН, Сухова ОБ, Исмагилов ИЗ, Почтарь АА, Капишников АВ, Стонкус ОА, Яшник СА, Керженцев МА, Хайрулин СР. // Катализ в промышленности. 2025. Т.25. №1. С.10-22.
- [2] Pham Minh D, Pham XH, Siang TJ, N. Vo DV. // Appl Catal A Gen. 2021. 621. 118-202.

Синтез материалов на основе силиката лантана со структурой апатита для каталитических применений и изучение их свойств

Лопатин М.Ю.¹, Фёдорова А.А.¹, Морозов И.В.¹, Фёдорова Ю.Е.², Еремеев Н.Ф.², Ларина Т.В.², Маслаков К.И.¹, Капустин Г.И.³, Кнотько А.В.¹, Казаков С.М.¹, Шаталова Т.Б.¹, Беззубов С.И.⁴, Колесник И.В.¹, Тедеева М.А.¹, Садыков В.А.²

1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

3 – Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*4 – Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
maximlopatin@mail.ru*

Материалы на основе силикатов лантана со структурой апатита привлекают внимание исследователей, поскольку имеют высокую кислород-ионную подвижность [1]. Это позволяет применять их в качестве электролитов для твёрдооксидных топливных элементов, а также носителей для катализаторов с высокой окислительно-восстановительной активностью, используемых в различных процессах, одним из которых является получение водорода методом паровой конверсии этанола [1, 2]. Улучшить кислород-ионную подвижность можно за счёт допирования силикатов лантана как в позиции лантана, так и в позиции кремния.

Цель данной работы – синтезировать и изучить свойства пористых материалов на основе силикатов редкоземельных элементов (La и Pr) со структурой апатита с нанесённым NiO, а также исследовать их каталитическую активность в реакции паровой конверсии этанола.

Синтез проводили модифицированным золь-гель методом с использованием β-циклодекстрина и мочевины в качестве темплата. На все образцы пропиткой по влагеёмкости наносили нитрат никеля(II), из которого при термической обработке получался NiO.

Получены образцы силиката празеодима и силиката лантана со структурой апатита с частичными замещениями в позиции лантана на атомы натрия и в позиции кремния на атомы Fe, Al, Cr, P, V, Mg, Cu. Для ряда элементов (Fe, Al), проявивших высокую активность в качестве катализаторов реакции паровой конверсии этанола, синтезированы образцы с различным содержанием допирующих элементов. Для образцов, содержащих железо, изучено влияние способа введения элемента на свойства.

Образцы исследованы методами термического анализа, РФА, СЭМ-РСМА, спектроскопии в ИК и УФ-видимом диапазоне, РФЭС, низкотемпературной сорбции N₂ и изотопного обмена кислорода с использованием ¹⁸O₂ и C¹⁸O₂, а также изучена каталитическая активность образцов в реакции паровой конверсии этанола.

Образцы были испытаны в реакции паровой конверсии этанола при составе смеси 2 об. % EtOH + 8 об. % H₂O в He, времени контакта 10 мс и температуре 600°C. Перед реакцией проводилось восстановление образцов водородом при температуре 600 °C (1 ч). Было установлено, что замещение кремния приводит к увеличению степени конверсии (до 84-99 %) и выхода водорода (до 55-65 %), кроме случая замещения на медь. Образец силиката

СД-III-5

празеодима работает стабильно с высокой конверсией EtOH (~99%), но с меньшим выходом H_2 (~40%). Наиболее эффективным оказался образец силиката лантана, содержащий железо. Протекание реакции паровой конверсии CO оказывало влияние на общий выход водорода и соотношение H_2/CO (7.7–5.8 для силиката празеодима и 3.2–2.5 для недопированного и допированных силикатов лантана). В качестве побочного продукта наблюдалось образование ~0.1 % CH_4 .

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, а также бюджетных проектов FWUR-2024-0033 и FWUR-2024-0038 ФИЦ Института катализа СО РАН.

Литература:

- [1] Sadykov V. et al. Doped Lanthanum Silicates with the Apatite Structure as Oxide-Ion Conducting Electrolytes: Synthesis, Characterization and Application for Design of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell // Lanthanum: Compounds, Production and Applications. NY: Nova Science Publishers, 2010. Vol. 42, № 46. P. 1–108.
- [2] Lopatin M.Y. et al. A new approach to lanthanum silicates with apatite structure synthesis using β -cyclodextrin // Colloids Surf., A. 2025. Vol. 708.

Приготовление ванадийсодержащих гетерополисоединений для каталитических приложений и защиты окружающей среды

Родикова Ю.А.¹, Минжуй В.²

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

2 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Новосибирск, Россия

m.van1@g.nsu.ru

Гетерополисоединения структуры Кеггина (ГПС) – перспективные представители полиоксометаллатов, которые формируются в растворе в результате самосборки металл-кислородных октаэдров структурообразующих атомов М (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , реже Nb^{V} , Ta^{V}) вокруг центрального тетраэдра, образованного гетероатомом Х. Внедрение каталитически активных атомов ванадия в структуру полианиона с образованием смешанных ванадийсодержащих ГПС (V-ГПС) приводит к появлению у них новых свойств, среди которых особое значение имеют окислительный потенциал $E > 1$ В и способность к обратимому переносу электронов, а также высокая бренстедовская кислотность.

Наличие указанных свойств делает V-ГПС востребованными объектами, находящими множество каталитических приложений, что требует их синтеза с использованием методов, благоприятных для окружающей среды. Одним из традиционных подходов в данной области является гидротермальная обработка – растворение в воде стехиометрических количеств оксидов элементов М в присутствии источника центрального гетероатома, например H_3PO_4 . Подобный метод широко используется, однако область его применения ограничивается приготовлением полианионов с низким содержанием ванадия. Другим востребованным способом является конденсация простых анионов атомов Х и М с использованием дополнительных H^+ -ионов. Главным недостатком подобного подхода является применение NaVO_3 , что приводит к образованию Na-содержащих отходов, а также дополнительному неэкологичному этапу экстракции диэтиловым эфиром в случае получения V-ГПС в свободной H^+ -форме.

Отмеченные недостатки, связанные с применением NaVO_3 или V_2O_5 , могут быть устранены путем применения «пероксидного» подхода, основанного на переводе V_2O_5 в реакционную форму – $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ – путем его обработки избытком H_2O_2 при пониженной температуре: $\text{V}_2\text{O}_5 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}_2} \text{VO}(\text{O}_2)^+ + \text{пероксоанионы } \text{V}^{\text{V}} \xrightarrow{-\text{O}_2} \text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Подобная активация обеспечивает экологичный подход для внедрения каталитически активных атомов ванадия(V) в каркас Mo- и W-содержащих ГПС с образованием смешанных полианионов, обладающих окислительными свойствами.

С применением данного метода был выполнен синтез V-ГПС трех составов, отличающихся атомами Х и М: $[\text{H}\text{Bu}_4\text{N}]_{4.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}$, $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ и $\text{Cs}_{4.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}$. Характеризация образцов набором физико-химических методов показала, что изотермы адсорбции синтезированных солей V-ГПС и их предшественников представляют собой S-образные кривые II типа по классификации IUPAC, для которых наблюдается наличие петель гистерезиса

различной степени выраженности (рис. 1(а)). Внедрение атомов ванадия не оказывает существенного влияния на текстурные характеристики исходных безванадиевых гетерополиоксидов, тогда как замена H^+ -ионов крупными катионами приводит к росту площади поверхности и объема пор при снижении их среднего диаметра.

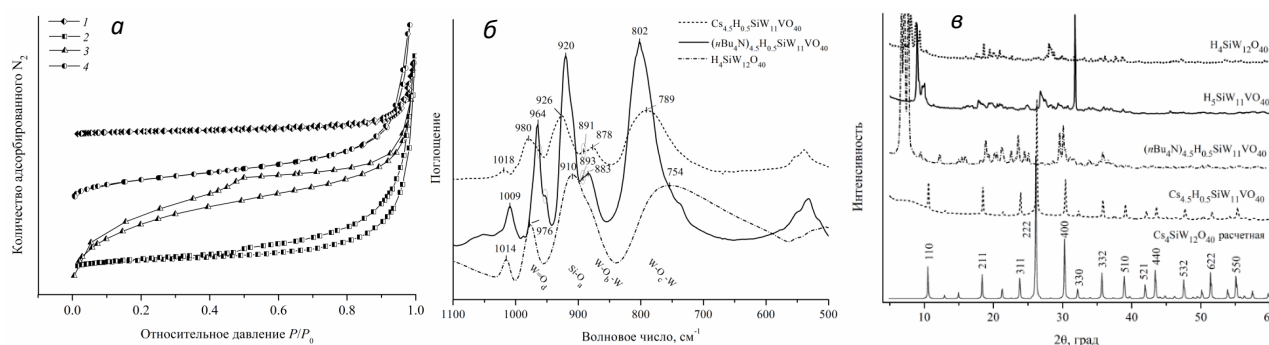


Рис. 1. (а) ИК-НПВО спектры V-ГПС в области «отпечатков пальцев» аниона Кеггина; (б) рентгенограммы V-ГПС; (в) изотермы адсорбции-десорбции N_2 для солей V-ГПС и их предшественников: 1 – $H_4SiW_{12}O_{40}$, 2 – $H_5SiW_{11}VO_{40}$, 3 – $Cs_{4.5}H_{0.5}SiW_{11}VO_{40}$, 4 – $(nBu_4N)_{4.5}H_{0.5}SiW_{11}VO_{40}$

Спектры всех синтезированных солей содержат четыре выраженных пика поглощения в области $1100\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (рис. 1(б)), соответствующих характеристическим валентным колебаниям в анионе структуры Кеггина. Замещение части атомов W на V приводит к расщеплению полосы, приписываемой колебанию X-O_a, в результате образования связей W-O-V. Внедрение ванадия также отражается на спектрах изменением положения валентных колебаний W-O_d по сравнению с безванадиевыми кислотами.

С использованием метода рентгенофазового анализа (рис. 1(в)) было установлено отсутствие оксидов элементов X и M в целевых соединениях, что свидетельствует об эффективности выполненного синтеза. В случае Cs-содержащих солей происходит образование однофазных образцов, все линии на рентгенограммах которых соответствуют структуре недопированных солей. Замена Cs на трехмерный катион тетрабутиламмония приводит к усложнению наблюдаемой рентгенограммы.

Исследование синтезированных V-ГПС на гидролитическую стабильность позволило продемонстрировать их значительную структурную устойчивость в условиях обработки ($t_{\text{кип.}}$, 6 ч). Растворимость составила 1.43, 0.72 и 0.83 вес.% для солей $[nBu_4N]_{4.5}H_{0.5}SiW_{11}VO_{40}$, $Cs_{3.5}H_{0.5}PW_{11}VO_{40}$ и $Cs_{4.5}H_{0.5}SiW_{11}VO_{40}$ соответственно, что свидетельствует об их эффективной гетерогенизации с использованием крупных катионов.

Полученные данные показывают пригодность образцов для дальнейших исследований в реакциях окисления и гидролиза-окисления в качестве катализаторов в таких процессах, как, например, гидроконверсия, окислительная десульфуризация, трансформация биомассы и ее производных.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0035).

Синтез наночастиц золота под действием алюминийорганических соединений и третичных тиолов

Ковязин П.В., Палатов Э.Р., Халилов Л.М., Парфенова Л.В.
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
kanohi@mail.ru

Наночастицы золота (AuNP) успешно применяются в биомедицине, аналитике, электронике, катализе. Значительное внимание уделяется изучению каталитических свойств AuNP, в частности, их использованию в качестве катализаторов для жидкофазного окисления полиолов, спиртов и углеводов, образования связей С-С и широкого спектра реакций с участием алкенов, алкинов и енаминов [1]. Среди методов синтеза металлических наночастиц наиболее перспективным считается подход «снизу вверх». Варьируя прекурсор, восстановитель, условия и природу стабилизирующего лиганда, становится возможным контролировать размер, форму, стабильность и функциональность получаемых наночастиц. Разработка новых методов необходима для синтеза наночастиц с контролируемой морфологией и составом, а также с улучшенными характеристиками, что обеспечит их более широкую применимость и эффективность.

Нами предлагается метод, который может быть использован для осаждения металлических наночастиц на твердые носители для применения в катализе и других областях. Метод подразумевает восстановление HAuCl_4 алюминийорганическими соединениями (АОС: HAlBu^i_2 или AlR_3 , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) с последующим гидролизом в присутствии третичного тиола S-функционализированного димера 1-гексена (Рис. 1) [2,3].

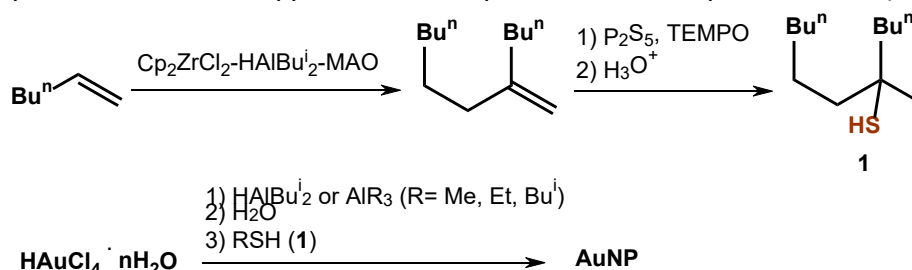


Рис. 1. Получение наночастиц золота

Распределение частиц по размеру зависит от структуры алюминийорганического соединения и условий реакции. Наименьшие размеры наночастиц получены при восстановлении HAuCl_4 реагентом HAlBu^i_2 . Анализ размера частиц с использованием STEM в этом случае показал значения в диапазоне от 2 до 20 нм (Рис. 2). Бимодальное распределение наблюдалось методом PCCS при размерах 14 и 20 нм (Рис. 3). Использование других АОС в качестве восстановителей приводило к образованию частиц более крупного размера. Так, реакция с AlMe_3 давала частицы с размерами 24 и 265 нм в толуоле, 24 и 45 нм в дихлорметане. В результате реакции $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с AlEt_3 были получены частицы с бимодальным распределением – 17 и 192 нм в толуоле и 96 нм в CH_2Cl_2 . В системе $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - AlBu^i_3 в толуоле обнаружено образование наиболее крупных частиц с

бимодальным распределением 72 и 852 нм. При проведении реакции в CH_2Cl_2 размеры частиц уменьшались до 22 и 45 нм.

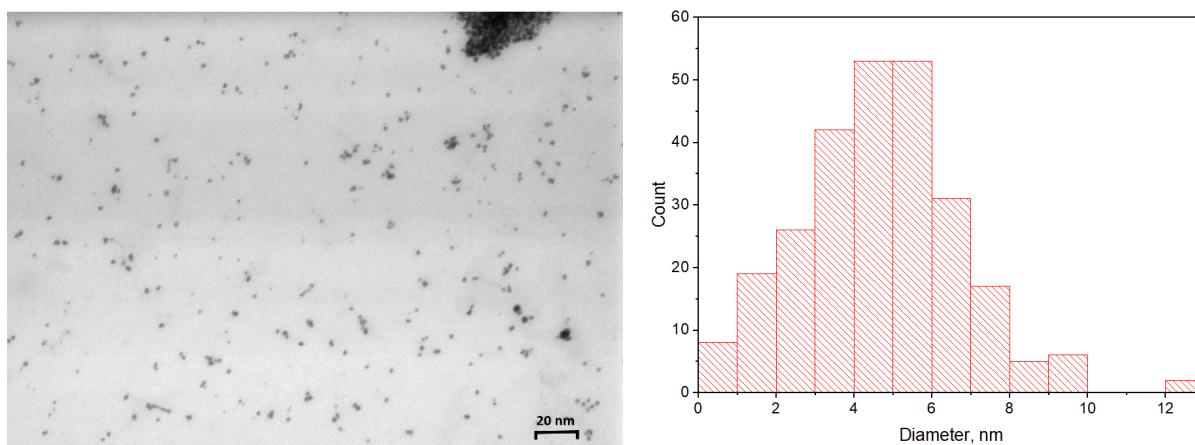


Рис. 2. STEM водных растворов AuNP, полученных в системе $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - HAIBu^i_{2-1} (1:10:5), толуол, H_2O (слева) и распределение частиц по размерам.

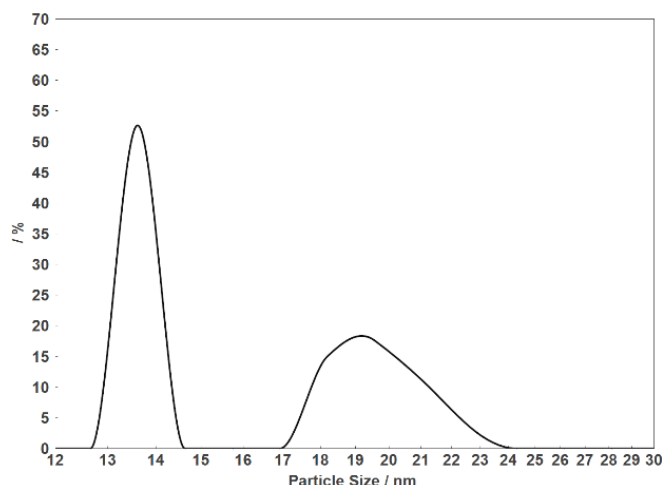


Рис. 3. Распределение частиц по размеру, оцененное методом PCCS водных растворов AuNP, полученных в системе $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - HAIBu^i_{2-1} (1:10:5), толуол, H_2O

Анализ в УФ-видимом диапазоне показал наличие пиков поверхностного плазмонного резонанса в диапазоне 517-546 нм для водной фазы, что подтверждает образование наночастиц с различным содержанием лигандов, распределением по размеру и составом $\text{Au}^{1+}/\text{Au}^0$.

В спектре РФЭС образцов AuNP, полученных в системе $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - HAIBu^i_{2-1} наблюдались два дублетных сигнала, соответствующих $\text{Au}4f_{7/2}$ и $\text{Au}4f_{5/2}$. Пики при 83.5 эВ и 87.3 эВ были отнесены к Au^0 , тогда как сигналы при 84.8 эВ и 88.5 эВ, вероятно, принадлежат Au^{+1} , который может быть компонентом наночастицы в виде кластеров $[\text{AuX}_2]^-$ и/или $\text{Au}_n(\text{SR})_m$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-00024.

Литература:

- [1] Hashmi A.S.K. // *Chemical Reviews*. 2007. V. 107 (7). P. 3180-3211.
- [2] Parfenova L.V., Bikmeeva A.K., Kovyazin P.V. // *J. Nanopart. Res.* 2025, V. **27**, 129.
- [3] Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh., Palatov E.R., Parfenova L.V. // *Molbank*, 2022, M1379.

Исследование влияния СаО на прочностные свойства сферических алюмооксидных носителей катализаторов для кипящего слоя

Рыхлицкая Е.А.^{1,2}, Люлюкин А.П.², Дубинин Ю.В.², Яковлев В.А.²

*1 – Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,
Новосибирск, Россия*

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

e.rykhlytskaya@g.nsu.ru

Технология кипящего слоя является одной из ключевых инноваций в энергетике и промышленности, которая обеспечивает высокую эффективность процессов сжигания благодаря интенсивному тепло- и массообмену внутри слоя [1]. Она позволяет значительно снизить выбросы вредных веществ за счет более низкой температуры ведения процесса по сравнению с традиционными методами (факельное, слоевое сжигание). Это, в свою очередь, способствует улучшению экологической ситуации и соответствию современным экологическим нормам.

В реакторах с кипящим слоем используют инертные материалы, обеспечивающие высокий тепло- и массообмен, а также катализаторы, интенсифицирующие процесс сжигания за счет наличия активного в окислительных процессах компонента в их составе. Особо важным параметром для материалов слоя является их механическая прочность. Частицы материала в процессе их эксплуатации в кипящем слое испытывают постоянные столкновения между собой, со стенками реактора, газораспределительной решеткой. Такой процесс также интенсифицируется и при фазовых изменениях материала. В работе [2] отмечена принципиальная значимость высоких прочностных характеристик материалов в процессах с кипящим слоем.

Одним из подходов к упрочнению может быть модификация алюмооксидного носителя оксидами щелочноземельных металлов, например, СаО. Главными преимуществами добавки именно кальция является его доступность и высокая растворимость многих солей-предшественников.

В данной работе исследовались модифицированные оксидом кальция сферические частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные методом влажной пропитки нитратным и ацетатным предшественниками Са с последующим прокаливанием при 800 °С. Полученные носители исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Также была измерена механическая прочность на раздавливание и истирание с исследованием фракционного состава истертой части.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

Литература:

- [1] Simonov A.D., Fedorov N.A., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A., Parmon V.N. //Catalysis in Industry. 2013. Т.5. С. 42-49.
- [2] Teixeira P., Bacariza C., Mohamed I., Pinheiro C.I. //Journal of CO2 Utilization. 2022. Т.61. С.102007.

Разложение метана на массивных Ni-Cu катализаторах: приготовление и изучение активности сплавов

Сайгареев Р.А.^{1,2}, Афонникова С.Д.², Шивцов Д.М.², Бауман Ю.И.², Шубин Ю.В.^{1,3},
Мишаков И.В.^{1,2}

1 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

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

3 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
r.saigareev@g.nsu.ru

Метан, как и углекислый газ – продукт его горения – являются парниковыми газами [1], сегодня научное сообщество активно работает над уменьшением их выброса в атмосферу. Частично решить проблему утилизации метана, не прибегая к его сжиганию, может помочь “осаждение” углерода из газовой фазы посредством каталитического пиролиза (CCVD). Продуктами реакции являются водородсодержащий газ без примесей оксидов углерода и углеродные наноматериалы – важное промышленное сырье.

Катализаторами процесса CCVD являются металлы триады железа (Fe, Co, Ni) и сплавы на их основе. Допирование сплавов различными металлами (Cu, Sn, Mo, W и т.д.) способно существенно увеличить выход УНВ, а также повысить термическую стабильность катализаторов [2]. Существует широкий набор подходов к приготовлению каталитических систем. Среди них можно выделить пропитку, соосаждение, сжигание растворов и механохимическое сплавление.

В основном применяют дисперсные металлические частицы, которые закреплены на различных носителях. Однако для пиролиза углеводородов с получением углеродного материала также возможно использование массивных сплавов на основе металлов триады железа. Подход основан на явлении углеродной эрозии, обеспечивающей самоорганизацию катализатора – дезинтеграцию частиц и формирование активных центров роста углеродных структур непосредственно в реакционной среде [3].

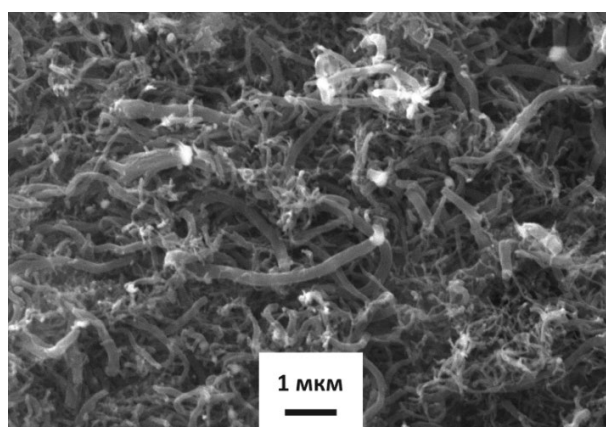


Рис. 1. Снимок СЭМ углеродного материала, полученного в ходе пиролиза метана на массивном 70Ni30Cu катализаторе при 650 °С за 60 минут

В ходе данной работы методом механохимического сплавления нами была получена линейка (100-х)Ni-хCu (х = 12-60 масс. %) сплавов. Все образцы были охарактеризованы при

помощи рентгенофазового и гранулометрического анализа. Также была исследована их активность в реакции разложения метана с получением углеродного материала при различных условиях.

В докладе будет показано влияние условий проведения реакции пиролиза (температура, концентрация водорода в газовой смеси (5-50 об. %), нагрузка на катализатор, продолжительность эксперимента) на выход углеродных нановолокон, их морфологию и текстурные параметры. Так, обнаружено, что оптимальное, с точки зрения производительности катализатора по углероду, содержание меди в составе Ni-Cu сплава – от 30 до 35 масс. %. Дополнительно будут обсуждены кинетические закономерности роста углеродных волокон в реакции разложения метана.



Рис. 2. Каталитическая активность $(100-x)\text{Ni}-x\text{Cu}$ ($x = 5-50$ об. %) образцов в процессе разложения CH_4/H_2 смеси при 650°C за 60 минут

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-13-00406-П, <https://rscf.ru/project/22-13-00406/>.

Литература:

- [1] Filonchyk M. et al. // Sci. Total Environ. 2024. V. 935.
- [2] Bauman Y. I. // Mater. Lett. 2017. V. 201. P. 70-73.
- [3] Afonnikova S.D. et al. // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. № 6. P. 238.

Исследование NiCu- и CoCu-содержащих катализаторов для процесса гидроконверсии фурфурола в ценные химические соединения

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

В настоящее время в связи с истощением ископаемых ресурсов, используемых для производства сырья, остро встаёт вопрос о поиске возобновляемых альтернативных источников. Множество организаций по всему миру занимается решением таких проблем, вместе с тем основной вклад в данное направление вносит химическая промышленность. Одной из её целей является создание экологически чистых и устойчивых процессов переработки биомассы в ценные химические соединения [1].

В течение последнего десятилетия набирает все большее распространение производство высокоценных химических веществ и топливных добавок из фурфурола (ФЛ), получаемого из растительного сырья. ФЛ является прекурсором для получения ряда C5-C6 соединений, в частности, фурфурилового спирта (ФС), являющегося платформой для получения целого спектра соединений с высокой добавленной стоимостью, и 2-метилфурана (2-МФ), который используется в качестве ароматизирующего вещества (в природе встречается в таких растениях, как мирт и лаванда), растворителя пищевых эссенций и ароматизаторов, при производстве пентандиола, 2-метилтетрагидрофурана (2-МТГФ), витамина В1 и т.д. (Рисунок 1) [2].

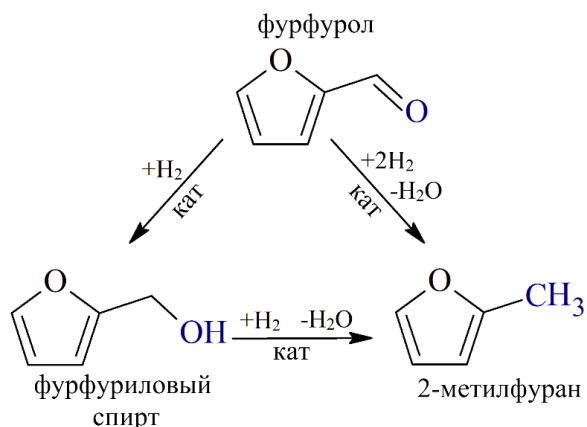


Рис. 1. Схема гидроконверсии фурфурола до фурфурилового спирта и 2-метилфурана

Традиционными катализаторами для процесса гидроконверсии ФЛ до целевых продуктов (2-МФ и ФС) являются высокопроцентные медь-хромовые и медь-хром-бариевые системы [3], а также катализаторы на основе благородных металлов [4], [5]. Но несмотря на высокую активность, такие системы имеют ряд недостатков. В случае использования Cr-содержащих катализаторов может происходить загрязнение целевых продуктов соединениями хрома, а также возможна быстрая дезактивация катализаторов, для исключения которой необходимо применение высоких значений давления водорода в процессе, что и используется в промышленности. В случае использования катализаторов на основе благородных металлов основным ограничивающим фактором является их высокая стоимость [6].

Альтернативой вышеуказанным катализаторам могут служить системы на основе переходных металлов, не содержащие хром в своем составе. В частности, для гидроконверсии ФЛ до ФС и 2-МФ активно используются медьсодержащие системы. Тем не менее, монометаллический медный катализатор не обладает достаточной активностью в целевом процессе либо требует использования высоких значений давления вследствие образования углеродистых отложений на поверхности катализатора. Одним из методов повышения активности и селективности медных катализаторов является введение модифицирующих добавок, например, Fe, Mo, Al, Ni, Co и др. [7] – [9]. Введение таких добавок позволяет повысить активность медьсодержащих катализаторов в целевом процессе за счет предотвращения накопления углерода на поверхности и агломерации частиц активного компонента. В данной работе будут рассмотрены NiCu- [10] и CoCu-содержащие катализаторы в процессе гидроконверсии фурфурола в паро- и жидкофазном режимах, определены их физико-химические свойства и каталитические характеристики.

Литература:

- [1] Xian, M. Sustainable production of bulk chemicals. – Springer Netherlands, 2016.
- [2] Li, S., Li, №., Li, G., Wang, A., Cong, Y., Wang, X., Zhang, T. Synthesis of diesel range alkanes with 2-methylfuran and mesityl oxide from lignocellulose // *Catalysis Today*. – 2014. – V. 234. – P. 91-99.
- [3] Seo, G., Chon, H. Hydrogenation of furfural over copper-containing catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1981. – V. 67. – №. 2. – P. 424-429.
- [4] Huš, M., Likozar, B., Grilc, M. Furfural hydrogenation over Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh and Ru catalysts: Ab initio modelling of adsorption, desorption and reaction micro-kinetics // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 436. – P. 135070.
- [5] Wang, Z., Wang, X., Zhang, C., Arai, M., Zhou, L., Zhao, F. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd/TiH₂ catalyst // *Molecular Catalysis*. – 2021. – V. 508. – P. 111599.
- [6] Demirbas, A. Progress and recent trends in biofuels // *Progress in energy and combustion science*. – 2007. – V. 33. – №. 1. – P. 1-18.
- [7] Fu, Z., Wang, Z., Lin, W., Song, W., Li, S. High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – V. 547. – P. 248-255.
- [8] Zhang, J., Wu, D. Aqueous phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over in-situ synthesized Cu-Zn/SiO₂ catalysts // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 260. – P. 124152.
- [9] Jiménez-Gómez, C. P., Cecilia, J. A., Franco-Duro, F. I., Pozo, M., Moreno-Tost, R., Maireles-Torres, P. Promotion effect of Ce or Zn oxides for improving furfuryl alcohol yield in the furfural hydrogenation using inexpensive Cu-based catalysts // *Molecular Catalysis*. – 2018. – V. 455. – P. 121-131.
- [10] Sumina A. A. et al. Nickel-copper-containing alloy catalysts for furfural hydroconversion: the influence of composition and physicochemical features on the distribution of reaction products in various modes // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2025. – Т. 16. – №. 1. – С. 105-115.

Синтез κ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ на основе структуры пирохлора в условиях углеродного нанореактора

Утьева Е.О.^{1,2}, Веселов Г.Б.¹, Стояновский В.О.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e.uteva@g.nsu.ru

Системы на основе оксида церия широко используются в качестве носителей частиц благородных металлов и сокатализаторов для повышения эффективности автомобильных катализаторов очистки выхлопных газов. Как правило, используют твердые растворы замещения оксида церия и циркония, стабилизированные добавками иттрия и лантана. Эффективность данных систем оценивается по их стабильности, удельной поверхности и кислородной емкости. Было показано [1], что перспективным с точки зрения увеличения кислородной емкости оксида является использование систем на основе κ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$. Данная структура имеет упорядоченную катионную подрешетку и 1/8 структурных кислородных вакансий, что обеспечивает значительно более эффективную диффузию кислорода и высокую кислородную емкость.

Стандартный способ получения κ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ заключается в последовательном прокаливании t - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ в токе водорода при температуре 1300-1500°C с получением структуры пирохлора $\text{pyr-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и последующим мягким реокислением при температуре 600°C [2]. Недостатком метода является значительное снижение удельной поверхности в ходе прокаливания до $<1 \text{ м}^2/\text{г}$, что ограничивает применение данных систем в качестве носителей катализаторов. В представленной работе исследованы особенности формирования κ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ в условиях углеродного нанореактора. Этот подход основан на создании углеродного покрытия, препятствующего спеканию частиц в ходе высокотемпературной стадии синтеза, которое впоследствии удаляется на стадии реокисления при температуре 600°C.

В ходе исследования были синтезированы две серии образцов κ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ -Т (Т=1300 - 1400°C) из коммерческого Optalys 4 (Solvay) $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ (SSA $\sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$): первую получали по стандартной методике, вторую – с применением метода углеродного нанореактора. Показано, что образцы, синтезированные в условиях углеродного нанореактора, обладают существенно лучшими текстурными характеристиками (рис. 1.) при сопоставимых интегральных значениях кислородной емкости. Для образцов κ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ @C-1400 характерна более низкая температура восстановления по сравнению с исходным Optalys 4, что позволяет говорить об эффективном применении материала в более мягких условиях. Характерная удельная поверхность образцов, полученных в условиях углеродного нанореактора, составляет SSA $\sim 65 \text{ м}^2/\text{г}$.

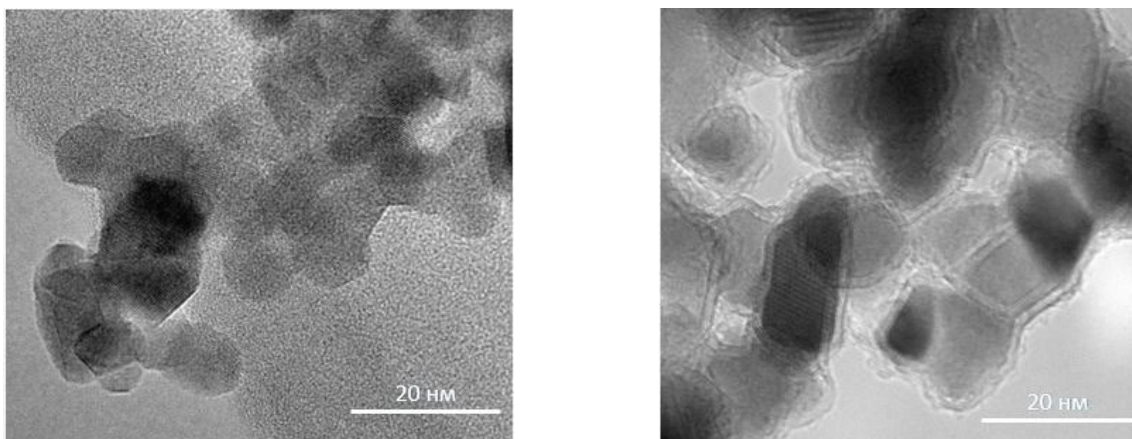


Рис. 1. (а) микрофотография исходного образца Optalys-4,
(б) микрофотография pyr-Ce₂Zr₂O₇@C-1400

Измерение кислородной емкости нанесенных 0,5% Rh образцов показало, что образцы на основе κ -Ce₂Zr₂O₈@C-1400 имеют большую активность кислородного обмена в низкотемпературной области (50-170 °С) по сравнению с нанесенными системами на основе Optalys 4.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-20117, <https://www.rscf.ru/project/25-23-20117/>, ИК СО РАН).

Литература:

- [1] Montini T. et al. Variations in the Extent of Pyrochlore-Type Cation Ordering in Ce₂Zr₂O₈: A t' – κ Pathway to Low-Temperature Reduction //Chemistry of materials. – 2005. – Т. 17. – №. 5. – С. 1157-1166.
- [2] Urban S. et al. Synthesis and full characterization of the phase-pure pyrochlore Ce₂Zr₂O₇ and the κ -Ce₂Zr₂O₈ phases //Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Т. 197. – С. 23-34.

Pt-Pd-катализаторы на основе наноструктурированных оксидов кремния семейства M41S и алюмосиликатов Al-M41S для гидрирования нафталина и 1-метилнафталина

Абрамов Е.С., Засыпалов Г.О., Екименков Д.В., Глотов А.П.
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия
egorabramow28@gmail.com

В последние три десятилетия наблюдается тенденция к ужесточению экологических стандартов, предъявляемых к товарным нефтепродуктам. Действующие экологические нормы (по ГОСТ Р 55475–2013) ограничивают содержание серы (не более 10 ppm), полициклических ароматических углеводородов (не более 8 %мас.) в товарном дизельном топливе. Достижение требуемых показателей качества товарного дизельного топлива невозможно без каталитической гидрообработки. Вместе со снижением содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) крайне предпочтительно добиться глубокого гидрирования нафталина и его алкилпроизводных с целью повышения цетанового числа [1].

В данной работе были разработаны биметаллические Pt-Pd катализаторы с низким массовым содержанием активной фазы ($W_{Pt}=0,2$ мас. % и $W_{Pd}=0,35$ мас. %) для гидрирования нафталина и 1-метилнафталина. В качестве носителя были выбраны наноструктурированные оксиды кремния семейства M41S: MCM-41, MCM-48 и MCM-50, а также алюмосиликаты Al-MCM-41, Al-MCM-48 и Al-MCM-50. Для данных носителей характерна высокая удельная площадь поверхности ($S_{уд}=900 - 1400$ м²/г), упорядоченная мезопористая структура ($d_{пор}=2-3$ нм), которая не будет создавать диффузионных ограничений для молекул нафталина и 1-метилнафталина, в сравнении с цеолитами (HY, H β) [2]. Формирование упорядоченной мезопористой структуры катализаторов было доказано методами РФА, ПЭМ и низкотемпературной адсорбцией азота. Кислотные характеристики полученных образцов были определены по методу ТПД.

Каталитическую активность полученных образцов катализаторов (Pt-Pd/MCM-41, Pt-Pd/MCM-48, Pt-Pd/MCM-50 и Pt-Pd/ Al-MCM-41, Pt-Pd/ Al-MCM-48, Pt-Pd/ Al-MCM-50) изучали в гидрировании модельного соединения (нафталин и 1-метилнафталин) в автоклавах периодического действия при мольном соотношении субстрат/Me = 200, давлении водорода 5 МПа, температуре 200°C в течение 180 минут. В качестве растворителя использовали цетан.

Наибольшую активность $TOF = 671$ ч⁻¹ и конверсию 95% в гидрировании нафталина проявил образец Pt-Pd/MCM-41 среди катализаторов на основе упорядоченных мезопористых оксидов кремния (рис. 1-а). Для образцов Pt-Pd/MCM-48 и Pt-Pd/MCM-50 конверсия нафталина составила 64% и 93% соответственно. Основным продуктом реакции был тетралин для всех образцов катализатора. Селективность по тетралину составила 100, 100 и 86% для Pt-Pd/MCM-41, Pt-Pd/MCM-48 и Pt-Pd/MCM-50 соответственно (табл. 1). Для Pt-Pd/MCM-50 в продуктах гидрирования также присутствовали декалины (суммарная селективность– 14%).

СД-IV-1

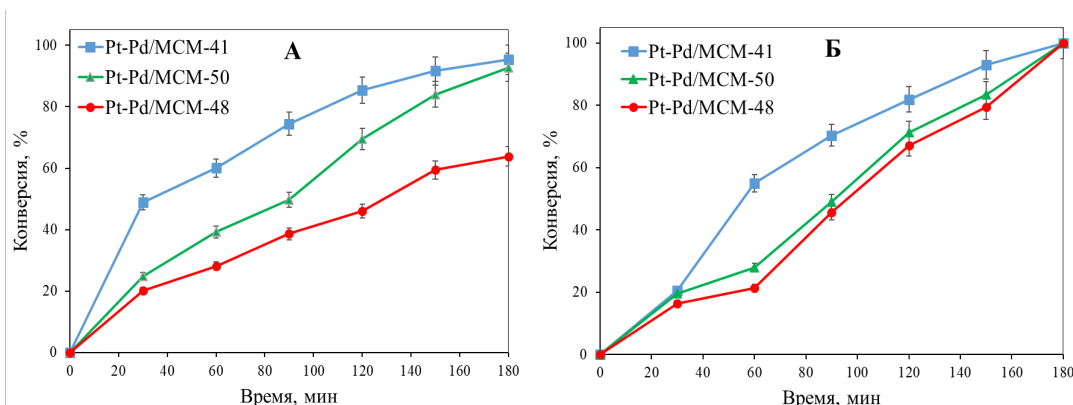


Рис. 1 Зависимость конверсии нафталина (а) и 1-метилнафталина (б) на Pt-Pd катализаторах от времени. Условия: $P(H_2) = 5$ МПа, молярное соотношение субстрат/Pt-Pd = 200, $T = 200$ °C

Табл. 1. Селективность гидрирования нафталина и 1-метилнафталина по продуктам. Условия: $P(H_2) = 5$ МПа, молярное соотношение субстрат/Pt-Pd = 200, $T = 200$ °C

Селективность гидрирования нафталина, %	Pt-Pd/MCM-41	Pt-Pd/MCM-48	Pt-Pd/MCM-50
Тетралин	100	100	86
цис-Декалин	-	-	3
транс-Декалин	-	-	11
Селективность гидрирования 1-метилнафталина, %	Pt-Pd/MCM-41	Pt-Pd/MCM-48	Pt-Pd/MCM-50
цис-син-1-Метилдекалин	19	26	14
цис-анти-1-Метилдекалин	14	14	12
транс-син-1-Метилдекалин	16	14	16
транс-анти-1-Метилдекалин	51	46	58

Для всех образцов Pt-Pd-катализаторов на основе упорядоченных оксидов кремния гидрирование 1-метилнафталина было исчерпывающим. Наибольшую активность также проявил образец Pt-Pd MCM-41 ($TOF = 283$ ч⁻¹). Конверсия 1-метилнафталина для всех образцов составила 100 % и суммарная селективность по изомерам 1-метилдекалина также составила 100% (рис. 1-б, табл. 1). Исчерпывающее гидрирование 1-метилнафталина происходило благодаря влиянию метильной группы, которая обладает электрон-донорным эффектом.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 24-79-10084.

Литература:

- [1] Navarro, R. M., Pawelec, B., Trejo, J. M., Mariscal, R., Fierro, J. L. G. //Journal of Catalysis. 2000. Т. 189. №. 1. С. 184-194.
- Петров А.В., Кузнецов И.И. // Катализ в промышленности. 2019. Т.16. С. 22-23.
- [2] Pawelec, B., Mariscal, R., Navarro, R. M., Van Bokhorst, S., Rojas, S., Fierro, J. L. G. //Applied Catalysis A: General. 2002. Т. 225. №. 1-2. С. 223-237.

Каталитическая активность детонационных наноалмазов в конверсии н-гексана

Чижикова А.С., Матвеева А.Н., Еникеева М.О., Бельская Н.А., Стовпяга Е.Ю., Трофимук А.Д.,
Алексенский А.Е., Попков В.И., Вуль А.Я.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
chizhikova@mail.ioffe.ru

На перспективность применения в каталитических процессах детонационных наноалмазов (ДНА) указывалось в ряде публикаций более десяти лет назад [1–3]. Привлекательность частиц ДНА в области катализа обусловлена возможностью их применения в качестве носителя металла-катализатора [2,3]. Однако частицы ДНА проявляют и собственную каталитическую активность.

В докладе приводятся результаты оценки влияния физико-химических свойств частиц ДНА на каталитическую активность в модельной реакции – конверсии н-гексана [4].

Каталитические испытания проводились при атмосферном давлении и температуре 505 °С в проточном реакторе. Перед испытанием катализатор подвергался активации путем продувки осушенным гелием при заданной температуре.

Исследование каталитической активности проведено для четырех типов порошков ДНА: порошок ДНА российского промышленного производства и три типа порошков ДНА разной степени очистки и дезагрегации (рис.1).

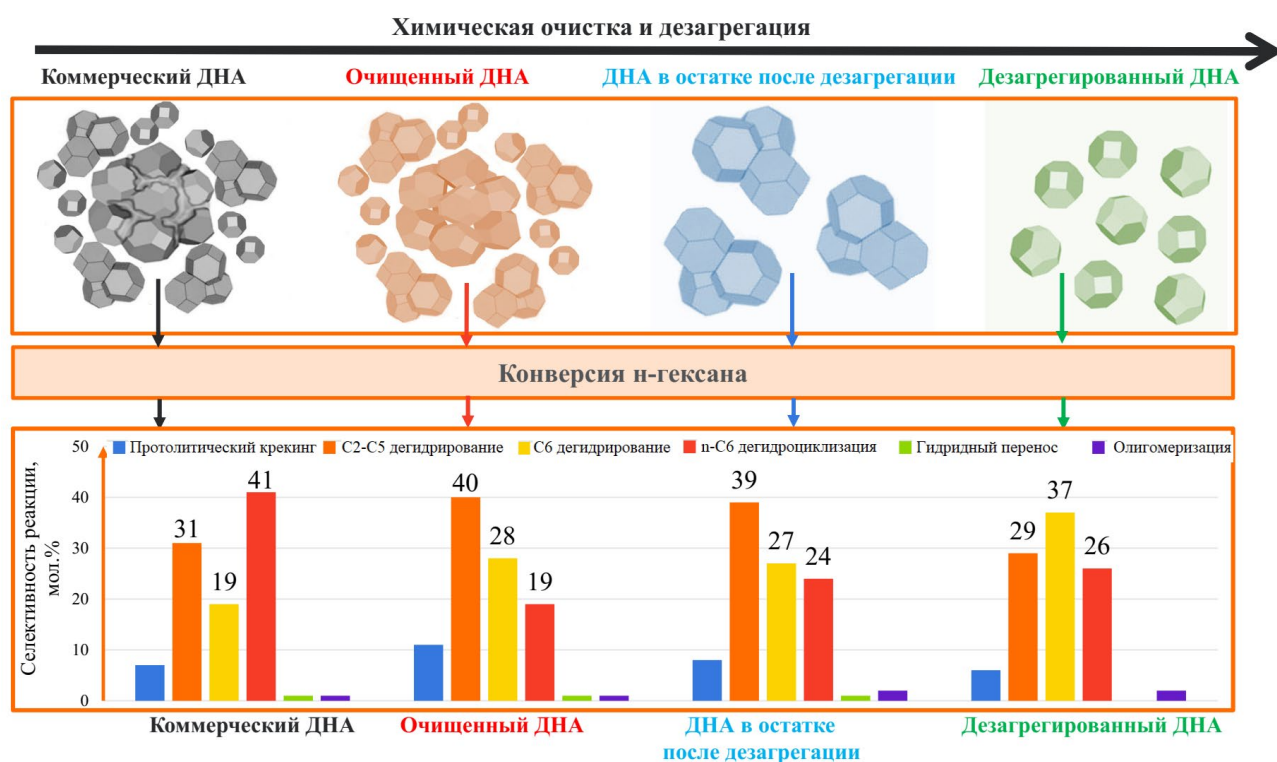


Рис. 1. Селективность реакций конверсии н-гексана в зависимости от степени очистки и дезагрегации частиц ДНА

Каталитические испытания показали высокую селективность по отношению к продуктам дегидрирования и дегидроциклизации для всех образцов ДНА.

Частицы коммерческого ДНА показали наивысшую селективность по бензолу – 41 мол.%, что связано с наличием остаточных оксидов металлов.

Частицы очищенного ДНА, дезагрегированного ДНА и ДНА, находящиеся в остатке после дезагрегации, способствуют образованию C2–C5 алкенов (до 40 мол.%). Установлено, что увеличение площади удельной поверхности, снижение содержания sp^2 -углерода и кислорода значительно улучшают каталитические характеристики частиц ДНА и смещают образование продуктов реакции в сторону алкенов.

Анализ образцов ДНА после каталитических испытаний подтвердил сохранение кристаллической структуры наноалмаза. Предполагается, что после катализа частицы ДНА могут быть регенерированы путем мягкой окислительной обработки.

Таким образом, полученные результаты позволили сделать выбор наиболее эффективного пути для применения порошков ДНА в процессах катализа.

Благодарности: Работа выполнена по проекту ФТИ им. А. Ф. Иоффе FFUG-2025-0008.

Литература:

- [1] Golubina E.V., Kachevsky S.A., Lokteva E.S., Lunin V.V., Canton P., Tundo P. // Mendeleeev Communications. 2009. V.19. P.133-135.
- [2] Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul' A.Ya. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V.19. P.63-68.
- [3] Turova O.V., Starodubtseva E.V., Vinogradov M.G., Sokolov V.I., Abramova N.V., Vul' A.Ya., Alexenskiy A.E. // Catalysis Communications. 2011. V.12. P.577-579.
- [4] Chizhikova A.S., Matveyeva A.N., Enikeeva M.O., Belskaya N.A., Stovpiaga E.Yu., Trofimuk A.D., Aleksenskii A.E., Popkov V.I., Vul' A.Ya. // Diamond and Related Materials. 2025. V.156. P.112423.

Применение СВЧ-излучения для синтеза золькетала из глицерина и ацетона в присутствии кислотно-модифицированной глины

Гоман А.Р.¹, Панченко В.Н.²

1 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

goman.angelina@bk.ru

Золькеталь широко используется в качестве оксигенатной добавки в топливах, пластификатора в полимерной промышленности и как солюбилизирующий агент в фармацевтической и косметической промышленности, а так же он является универсальным растворителем. Золькеталь получают по реакции ацетализации глицерина с ацетоном в присутствии гомогенных или гетерогенных кислот (Схема 1) [1]

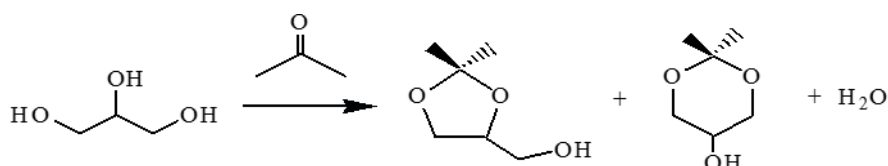


Схема 1. Схема синтеза золькетала из глицерина и ацетона

В данной работе изучены катализаторы, получаемые обработкой бентонитовой глины из Даш-Салахлинского месторождения водным раствором HCl (0.03-0.2 М) при соотношении 0.82, 1.64, 4.11, и 6.17 ммоль HCl/г БТ. Синтез золькетала из глицерина и ацетона проводился в статическом реакторе с СВЧ-активацией и в условиях термического нагрева (ТН) при нагрузках: глицерин 51.4 ммоль, ацетон/глицерин = 3.07, катализатор 2.5 масс.%, 40°C.

Методом Зёренсена-де Брюина [2] было показано, что поверхностная кислотность образцов ($pH_{ТНЗ}$, точка нулевого заряда) зависит от соотношения HCl/г БТ (Табл.1).

Таблица 1. Данные поверхностной кислотности HCl/БТ и константы скорости реакции при СВЧ и термическом нагреве

Катализатор	$pH_{ТНЗ}$	$k \cdot 10^{-2}, c^{-1}$	
		СВЧ	ТН
0.03М HCl/БТ	5	1.4 ± 0.1	0.8 ± 0.1
0.14М HCl/БТ	3,5	3.7 ± 0.2	2.5 ± 0.2
0.2М HCl/БТ	3	-	3.0 ± 0.1

Анализ кинетических кривых реакции показал, что в первый момент времени образуется кеталь (С6), концентрация которого затем снижается, вследствие его изомеризации в золькеталь (С5) (Рис.1). Во всех случаях селективность по золькеталу за 40 минут реакции находилась на уровне 91-95%, что характерно для катализаторов с Бренстедовскими кислотными центрами [1]. Конверсия глицерина в условиях СВЧ нагрева выше, чем при ТН. Вероятно, СВЧ воздействие способствует равномерному нагреву системы и эффективному удалению воды с поверхности катализатора. Максимальный выход

золькетала составлял 80.4% при 95.1% селективности в присутствии 0.2М HCl/БТ. Для достижения конверсии 71% в условиях СВЧ-нагрева требуется в 3 раза меньше времени, чем в условиях термического нагрева (15 и 45 мин, соответственно).

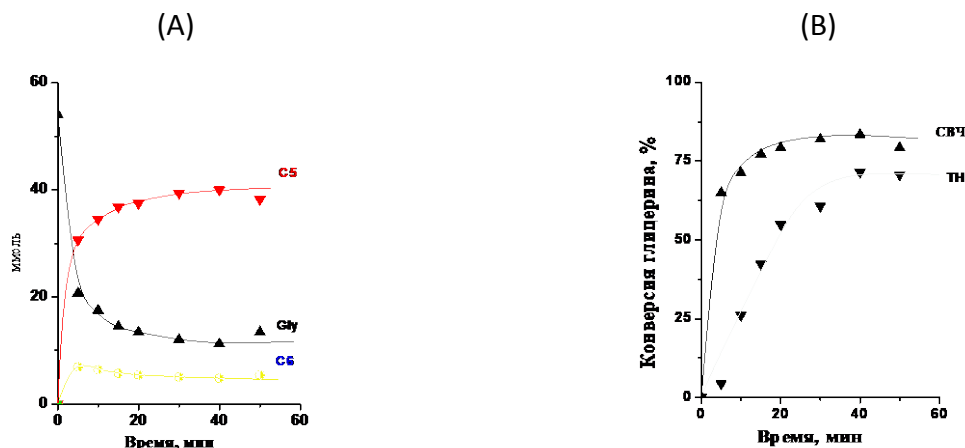


Рисунок 1. (А) Кинетические кривые разложения глицерина (Gly) и образования золькетала (C5) и кетала (C6) в присутствии катализатора 0.14 М HCl/БТ; (В) Изменение конверсии глицерина в ходе реакции при СВЧ и термическом нагреве

Анализ кинетических кривых показал, что реакция протекает по псевдопервому порядку. Рассчитанные константы скорости реакции в условиях СВЧ-нагрева в 1.48-1.75 раз выше, чем в условиях ТН (Табл.1). Константы скорости реакции коррелируют с поверхностной кислотностью ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$). Эти данные показывают, что реакция протекает на Бренстедовских кислотных центрах

Сравнение эффективности двух методов показывает, что потребление энергии в 30 раз меньше и расход воды в 6 раз меньше при СВЧ-нагреве, чем при ТН.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № FWUR-2024-0035.

Литература:

- [1] Smirnov A.A., Selishcheva S.A., Yakovlev V.A.// Catalysts 2018. V. 8. 595.
- [2] Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С.//Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. С. 85.

Квантово-химическое моделирование процесса получения композитного материала на основе графена и поли-(метиленового голубого)

Захаров Н.С., Оськин П.В.

*Тульский государственный университет, Лаборатория экологической и медицинской биотехнологии НИЦ «БиоХимТех», Тула, Россия
Zakharofnikita@gmail.com*

Топливные элементы – перспективные устройства прямого преобразования химической энергии в электрическую без сжигания ископаемого топлива. Их мощность часто лимитируется катодной реакцией восстановления кислорода. Для решения этой проблемы используют дорогостоящие катализаторы из платиновых металлов и их сплавов, что ограничивает применение топливных элементов. Альтернативой платиновым металлам могут послужить композиты на основе углеродных наноматериалов, что позволит сделать топливные элементы более доступными [1, 2]. Целью работы является квантово-химическое моделирование полимеризации красителя метиленового голубого в присутствии графенового листа и оценка перспективности композитного материала графен/поли-(метиленовый голубой) для применения в качестве катализатора реакции восстановления кислорода.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета MOPAC-2016 на полуэмпирическом уровне с учетом дисперсионных взаимодействий методом PM6-DH2, в водном растворе (континуальная модель COSMO). Структуры проектировали и предварительно оптимизировали методами молекулярной динамики в силовом поле MMFF94 с использованием программного обеспечения Avogadro.

Показано, что адсорбция мономеров и димеров красителя на поверхности графена приводит к перераспределению электронной плотности, снижению потенциала ионизации молекулы метиленового голубого и стабилизации промежуточного катион-радикала. В случае адсорбции димера, образующийся при его окислении катион-радикал не сшивается ковалентно с графеновым листом, связь образуется между третичным азотом и атомом углерода в фенотиазиновом кольце. Таким образом полимеризация метиленового голубого в присутствии графенового листа приводит к изменению структуры полимера (рисунок 1).



Рисунок 1. Структуры полимеров метиленового голубого: (А) полимер, полученный в отсутствии графенового листа, (Б) полимер, полученный в присутствии графенового листа

Известно, что каталитическими центрами являются атомы углерода с наиболее положительным зарядом [3]. Энергия адсорбции кислорода является одним из дескрипторов, позволяющих оценить каталитическую активность материала по отношению к реакции восстановления кислорода [4]. Рассчитывали энтальпию адсорбции молекулы кислорода на наиболее положительном атоме углерода (по Малликену) тримеров, образующихся в присутствии и в отсутствии графеновых листов. Выигрыш в энергии при адсорбции кислорода на структуре, полученной в присутствии графена больше (-9,66187 против -6,7265 кДж/моль), что делает ее более каталитически-активной по отношению к реакции восстановления кислорода.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003 Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами.

Литература:

- [1] Luo, E., Chu, Y., Liu, J., et. al. Pyrolyzed M–N x catalysts for oxygen reduction reaction: progress and prospects. *Energy & Environmental Science*, (2021) Т. 14 No. 4, P. 2158-2185.
- [2] Su C., Loh K. P. Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives // *Accounts of chemical research*. 2013. Т. 46. No. 10. P. 2275-2285.
- [3] Liang Y. et al. Co3O4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction // *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10, № 10. P. 780–786.
- [4] Cordeiro-Junior P.J.M. et al. Oxygen reduction reaction: Semi-empirical quantum mechanical and electrochemical study of Printex L6 carbon black // *Carbon*. 2020. Vol. 156. P. 1–9.

Использование гетероструктур на основе GO и rGO для создания эффективных фотоэлектродов

Ломакина В.А.^{1,2}, Журенок А.В.¹, Марковская Д.В.¹, Козлова Е.А.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

v.lomakina@g.nsu.ru

Современные исследования фокусируются на развитии солнечной энергетики и технологий фотовольтаики [1]. Преобразование энергии солнечного излучения в электричество осуществляется на светочувствительных электродах. Поиск новых высокоэффективных материалов для таких электродов остается одной из приоритетных задач в области материаловедения. Оксид графена (GO) и восстановленный оксид графена (rGO) отличаются высокой площадью поверхности и электропроводностью, однако могут выступать в качестве катализаторов и электродов достаточно узкого количества химических процессов. Графитоподобный нитрид углерода является известным полупроводниковым катализатором и электродом, чувствительным к излучению видимого диапазона света, однако обладает низкой удельной площадью поверхности. Комбинация этих материалов представляется перспективным решением для создания эффективных фотоэлектродов, обладающих преимуществами каждого компонента.

Графитоподобный нитрид углерода (CN) синтезировали методом термической поликонденсации смеси мочевины и меламина [2]. GO получали по методу Хаммерса [3]. RGO синтезировали методом термического восстановления GO в атмосфере водорода [4]. Композитные фотокатализаторы $y\%GO/CN$ и $y\%rGO/CN$ получали в соответствии с методикой, описанной в [5].

Синтезированные образцы изучали комплексом физико-химических методов. Исследования методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии подтвердили формирование целевых структур заданного состава. Результаты спектроскопии диффузионного отражения показали, что все синтезированные материалы обладают светочувствительностью в видимом диапазоне света, что потенциально позволяет их использовать в качестве фотоэлектродов.

Фотоэлектроды получали методом центрифужного напыления фотокатализаторов на токопроводящее стекло FTO. На первом этапе провели оптимизацию параметров нанесения фотокатализаторов. Экспериментально выбрали оптимальный состав суспензии: 0,05 г фотокатализатора, 1 мл этанола и 1 мл триэтаноламина. Далее оптимизировали режим центрифугирования (скорость вращения 3000 об/мин, ускорение вращения 400 об/мин², длительность центрифугирования 30 сек). На токопроводящее стекло последовательно наносили 7 слоев фотокатализатора, после чего полученные фотоэлектроды подвергли термической обработке при температуре 150°C в течение 30 мин.

Исследование фотоэлектрохимических свойств полученных фотоэлектродов проводили в трехэлектродной ячейке (Pt/FTO – противоэлектрод, хлоридсеребряный электрод – электрод

сравнения, 0.5 M Na₂SO₄ – электролит, 410-LED - источник света) набором следующих методов: циклическая вольтамперометрия, импедансная спектроскопия и хроноамперометрия с периодическим освещением. Было показано, что все образцы являются фотостабильными в диапазоне напряжения от -0.8 В до 0.8 В.

Композитные материалы были более фотоэлектрохимически активны по сравнению с индивидуальными компонентами (рис. 1). В большинстве случаев γ%rGO/CN демонстрируют более высокие значения фототоков по сравнению с γ%GO/CN, что связано с их более высокой электронной проводимостью. Наиболее высокое значение плотности фототоков демонстрирует образец, содержащий 10% rGO (4 мА/см²), что выше, чем для индивидуальных образцов g-C₃N₄ и rGO в 4 раза.

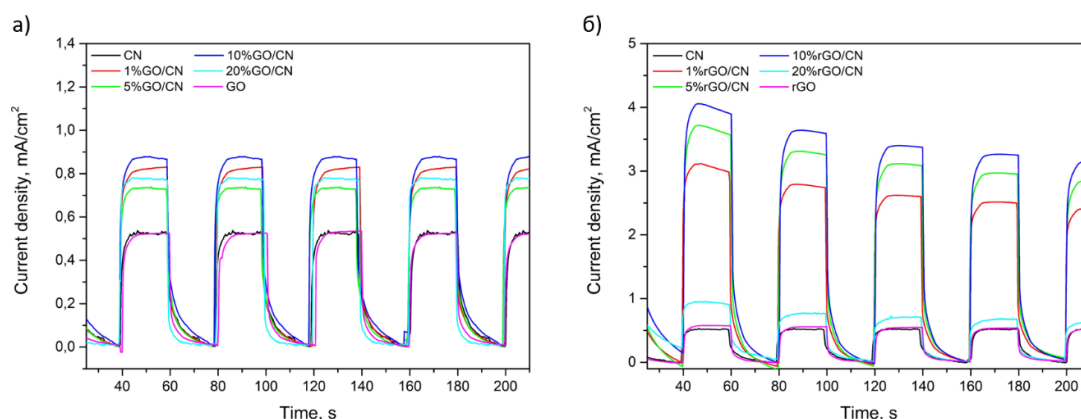


Рис. 1. Данные, полученные методом хроноамперометрии для исследуемых образцов при внешнем потенциале 0 В а) γ%GO/CN; б) γ%rGO/CN

Далее все полученные образцы изучали методом импедансной спектроскопии. Было показано, что повышение токов связано с понижением сопротивления образцов в соответствии с законом Ома.

На основании полученных результатов можно утверждать, что повышение эффективности фотоэлектродов на основе g-C₃N₄ может быть достигнуто путем создания композиционных материалов с rGO или GO. Наиболее высокое значение плотности фототоков 4 мА/см² было достигнуто при добавлении 10% rGO, что в четыре раза превосходит значения для индивидуальных образцов g-C₃N₄ и rGO.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-43-03010.

Литература:

- [1] Acar C., Dincer I. // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 7950-7959.
- [2] Potapenko K. O., Cherepanova S. V., Kozlova E. A. // Doklady Physical Chemistry. 2023. V. 513. P.167-175.
- [3] Kuanyshbekov T. K., Tulegenova M. A., Baigarinova G. A., Guseinov N. R., Ilyin A. M. // Physics and Technology of Nanomaterials and Structures. 2017. P. 32-39.
- [4] Taratayko A. V., Mamontov G. V. // Tomsk State University Journal. Chemistry. 2023. V. 30. P. 67-79.
- [5] Kharina S. N., Kurenkova A. Yu., Saraev A. A., Gerasimov E. Yu., Kozlova E.A. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2024. V. 15. P. 388-397.

Композиты на основе неорганических солей для систем адсорбционного охлаждения фотоэлектрических панелей и извлечения атмосферной влаги

Черпакова А.В.^{1,2}, Грекова А.Д.¹, Гордеева Л.Г.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
ache@catalysis.ru

Надежное снабжение чистой водой и энергией является необходимым условием устойчивого развития общества. Глобальная индустриализация и урбанизация увеличивают потребление ресурсов, при этом 75–80% используемой энергии по-прежнему обеспечивают ископаемые топлива, что ведёт к ухудшению экологической ситуации и загрязнению водных ресурсов [1]. Фотоэлектрические системы являются одним из наиболее перспективных решений для смягчения энергетического кризиса [2]. Однако, только около 20% солнечной энергии преобразуется в электрическую, оставшиеся 80% выделяются в виде тепловой энергии, что приводит к нагреву солнечных панелей и отрицательно влияет на их долговечность и эффективность [3]. Атмосфера Земли содержит $12\,900\text{ км}^3$ влаги [4], представляет огромный резервуар воды, а технологии извлечения этой влаги считаются перспективным методом децентрализованного водоснабжения в засушливых регионах.

В качестве решения этих проблем предложен универсальный Адсорбционный метод, интегрирующий Охлаждение Фотоэлектрических Панелей и Извлечение Воды из Атмосферы (АОФП/ИВА)[5]. Основной принцип основан на циклическом поглощении влаги из атмосферы в ночное время, выделении ее адсорбентом в дневное время, и конденсации пара. Это позволяет одновременно снизить температуру солнечных панелей и извлечь атмосферную влагу, используя только тепловую энергию, выделяемую в процессе солнечными панелями. Эффективность системы АОФП/ПВА в значительной степени определяется свойствами адсорбента, а точнее их согласованием с рабочими условиями цикла.

Целью данной работы является разработка Композитных сорбентов «Соль в Пористой Матрице» (КСПМ), специализированных для систем АОФП/ИВА. Для выбора перспективных солей для синтеза КСПМ были проанализированы климатические данные четырех регионов (Усть-Кокса ($50^{\circ}16'11''$ с.ш. $85^{\circ}36'54''$ в.д.), Симферополь ($44^{\circ}56'53''$ с.ш. $34^{\circ}06'15''$ в.д.), Урумчи ($43^{\circ}49'21''$ с.ш. $87^{\circ}36'45''$ в.д.) и Гуанчжоу ($23^{\circ}08'$ с.ш. $113^{\circ}16'$ в.д.)) где расположены крупные солнечные электростанции. Климатические условия выбранных регионов довольно сильно различаются, средняя относительная влажность ночью варьируется от 42% для сухого климата Урумчи до 75% для влажного климата Гуанчжоу, который расположен в пределах прибрежной линии. На основе климатических данных были рассчитаны граничные условия рабочих циклов для каждого региона (диапазон значений адсорбционного потенциала от $\Delta F_{\text{адс}}$ до $\Delta F_{\text{дес}}$). Соли, перспективные для АОФП/ПВА, должны поглощать как можно больше воды в условиях рассматриваемого цикла. Расчёт энтальпии и энтропии реакции образования гидрата, с последующим построением линии равновесия соли с водой в координатах Клаузиуса-

Клайперона позволяет оценить перспективность рассматриваемой реакции для конкретного цикла.

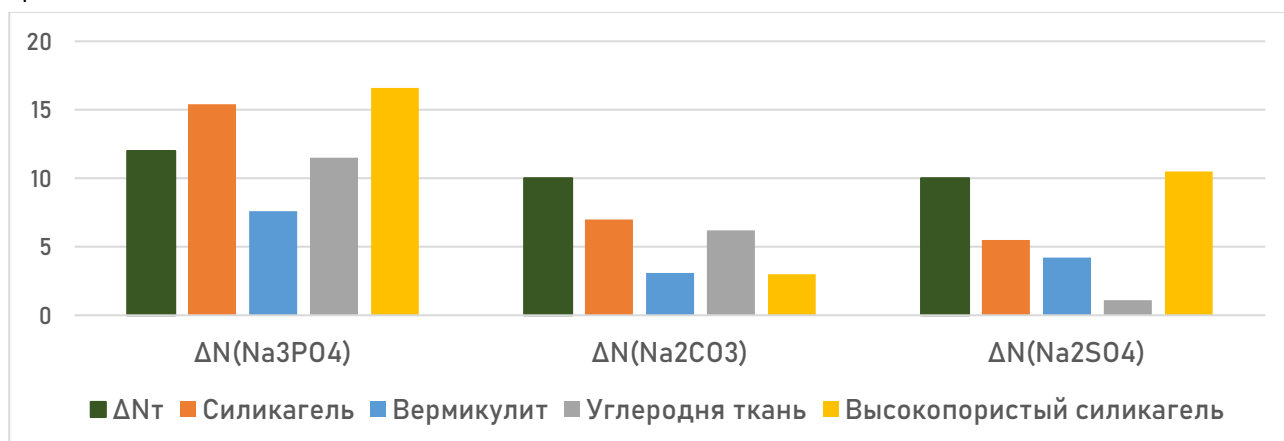


Рис 1. Количество воды, связанной солью в климатических условиях Гуанчжоу.

На основе проведенного анализа для каждого региона были выбраны наиболее перспективные соли для синтеза композитных сорбентов. В качестве матриц носителей были использованы макропористый вспученный вермикулит, мезопористый силикагель, активированное углеродное волокно и высокопористый силикагель с большим объемом пор. Синтезированные материалы испытывали в условиях адсорбционных стадий рассматриваемых циклов. Показано, что количество воды, связываемое солью в случае композитов на основе вспученного вермикулита ниже теоретически ожидаемого значения ΔN_t (например, для Гуанчжоу теоретические значения ΔN_t составляют 10, 12 и 10 моль_{H₂O}/моль_{соли} для Na₂CO₃, Na₃PO₄ и Na₂SO₄ соответственно). Экспериментальные значения ΔN составляют 3,1 моль_{H₂O}/моль_{Na₂CO₃}, 7,6 моль_{H₂O}/моль_{Na₃PO₄} и 4,2 моль_{H₂O}/моль_{Na₂SO₄}. Данный результат указывает на наличие адсорбционно-десорбционного гистерезиса для композитов на основе макропористого вермикулита, характерного для массивных солей. Соль в макропорах образует крупные кристаллы, что приводит к гистерезису и заниженным значениям ΔN. Использование мезопористого и высокопористого силикагелей в качестве матрицы значительно увеличивает значение ΔN для всех композитов до 7,4 моль_{H₂O}/моль_{Na₂CO₃}, 16,6 моль_{H₂O}/моль_{Na₃PO₄} и 10,5 моль_{H₂O}/моль_{Na₂SO₄}. Таким образом мезопористые матрицы с большим объемом пор являются предпочтительными. Продемонстрированная композитами на основе выбранных солей сорбционная емкость в условиях стадии сорбции для четырех рассматриваемых регионов позволяет сделать вывод о перспективности предлагаемого подхода к выбору солей для синтеза КСПМ, специализированных для систем АОФП/ИВА.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-43-00051).

Литература:

- [1] BP Energy Outlook: 2024 edition.
- [2] Pathak S., Sharma P., ect.// Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2022. V. 51. C. 101844.
- [3] Zhang Q., He S., etc.// Applied Energy. 2023. V. 332. C. 120532.
- [4] Shiklomanov I.// Oxford University Press, New York 1993.
- [5] Li R., Wu M., ect.// Cell Reports Physical Science. 2022. V. 3. C. 100781.

Фотокаталитическая активность наночастиц магний-кобальтового феррита для деградации органических красителей

Светлицкий Е.С.¹, Иванова О.С.^{1,2}, Эдельман И.С.¹, Соколов А.Э.^{1,2}, Сухачев А.Л.¹,
Попова А.А.², Thakur A.³, Thakur P.³

1 – *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия*

2 – *Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

3 – *Amity University Haryana, Gurugram, Haryana 122413, India*
osi@iph.krasn.ru

Исследования наночастиц (НЧ) магнитных ферритов для очистки вод от различных загрязнений (органических, неорганических, биологических и др.) актуальны и набирают все большие обороты. НЧ успешно применяют как для адсорбции, например, тяжелых металлов, таких как ртуть, кадмий, свинец, никель др. или органических красителей из сточных вод, так и в качестве катализаторов реакций деградации молекул органических загрязнителей. Кобальт содержащие материалы являются широко используемыми металлическими катализаторами, например, в реакции селективной конверсии синтез-газа посредством реакции Фишера-Тропша [1]. И если НЧ металлического кобальта давно известный признанный активный материал для таких реакций, использование кобальт содержащих ферритов является в настоящее время предметом дискуссий и разнообразных исследований. Фотокаталитические реакции деградации органических молекул, происходящие при облучении магнитных частиц светом, связаны с образованием электрон дырочных пар, когда дырки валентной зоны при реакции с молекулами воды способствуют образованию гидроксильных радикалов, а свободные электроны при реакции с молекулами воды дают супероксидные радикалы. Эти радикалы сначала избегают рекомбинации пар электрон-дырка, что в свою очередь увеличивает эффективность деградации красителя ферритовыми наночастицами. Или эти радикалы образуются из известных окислителей, например, H_2O_2 . На протекание реакций влияет множество факторов, среди которых состав и состояние поверхности НЧ, диапазон длин волн излучения, свойства жидкой среды – концентрация загрязнителей, pH, наличие восстановителя или окислителя и т.д. Поэтому в каждом конкретном случае использования определенных НЧ и загрязнителей это процесс многофакторный, требующий проведения исследований и выбора оптимальных параметров.

Работа посвящена исследованию фотокаталитических свойств НЧ ферритов семейства $Co_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ с $x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$, и 0 для деградации органического красителя - метиленового синего (метилтиониния хлорид) в присутствии пероксида водорода (H_2O_2) и уксусной кислоты (CH_3COOH) при облучении ультрафиолетовым (UV) светом. Отметим, что магнитные свойства данной серии образцов изменяются от магнито-жестких со значительными величинами коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, до магнито-мягких в случае НЧ феррита магния, но все НЧ характеризуются ферромагнитным поведением [2].

Методика изучения фотокаталитических свойств НЧ была следующая. Исходная концентрация красителя метилена синего составляла 300 мг/л, объем 10 мл. Масса НЧ ≈ 5 мг.

СД-VI-1

Частицы смешивались с раствором, с разбиванием в ультразвуке около 1 мин. Далее раствор красителя с НЧ перемешивался с помощью верхне-приводной мешалки в течении 30 мин в темноте, для достижения равновесной адсорбции. Затем в раствор была добавлена перекись водорода 38-40 % объемом 2 мл и продолжалось перемешивание в кварцевом стакане при освещении UV светом, длиной волны $\lambda=365$ нм. Через определенные промежутки времени брались пробы раствора и измерялось оптическое поглощение. В случае использования щавелевой кислоты она добавлялась непосредственно с наночастицами.

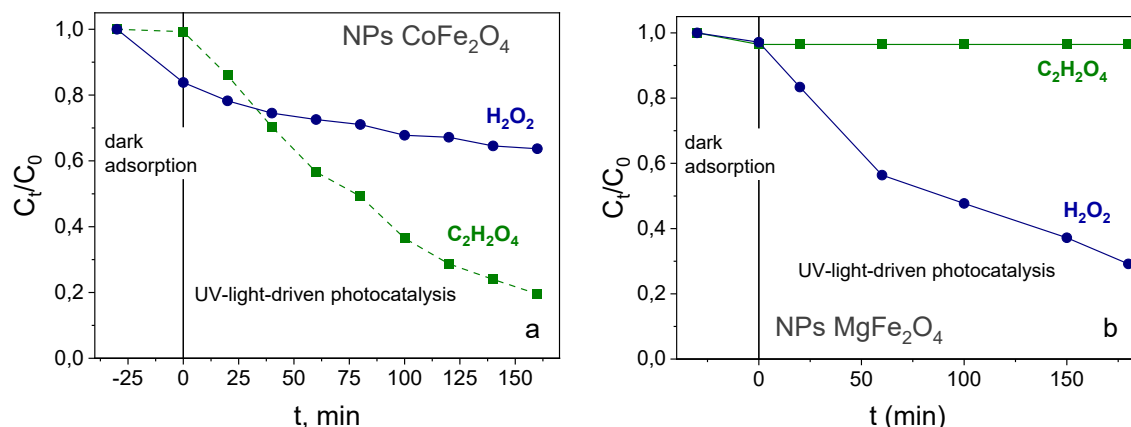


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации метилена синего в результате процессов темновой адсорбции и индуцированной UV облучением деградации, для НЧ CoFe_2O_4 (a) и MgFe_2O_4 (b) в присутствии пероксида водорода и уксусной кислоты.

Прослежена тенденция изменения фотокаталитической активности магнитных НЧ по мере замещения магнитного иона кобальта немагнитными ионами магния в структуре феррита в присутствии перекиси водорода и щавелевой кислоты для деградации органического красителя метилена синего. Результаты показаны на рис. 1 для двух крайних составов ферритов. Видно, что в случае НЧ феррита кобальта при использовании щавелевой кислоты конверсия достигает более 80 %, а в случае НЧ феррита магния результат получается нулевой. Содержание ионов кобальта в НЧ в случае использования $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ способствует активному образованию радикалов – $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$, $\text{OH}^{\bullet}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ участвующих в разрыве связей в молекулах красителя, и образованию простых веществ (CO_2 , H_2O и др). Зато присутствие пероксида водорода при использовании НЧ феррита магния показывает почти 75 % конверсию при таких же временах, рис.1, и при долговременном хранении полученного состава (порядка недели) приводит к полному осветлению раствора метиленового синего при естественном освещении, чего не наблюдается для остальных составов.

Прослеживается неоднозначная связь магнитных взаимодействий (намагниченности) НЧ с активацией фотовозбужденных электронов и дырок, в присутствии перекиси водорода и щавелевой кислоты, что в итоге и влияет на активность механизма деградации молекул красителя при изменении относительного количества ионов кобальта и магния в составе НЧ.

Литература:

- [1] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V.107, 1692-1744.
- [2] Ivanova O.S., Edelman I.S. et al // Jetp Lett. 2023. V.119. 104–110.

Влияние межслоевого катиона в структуре титаносиликата АМ-4 на каталитические свойства в синтезе 1-метокси-2-пропанола из метанола и пропиленоксида

Лукоянов И.А.^{1,2}, Тимофеева М.Н.¹, Панченко В.Н.¹, Калашникова Г.О.²

1 – ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск,
Российская Федерация

2 – Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Российская Федерация
lukoyanov@catalysis.ru

Моноалкиловые эфиры пропиленгликоля широко используются в качестве селективных растворителей в процессах синтеза интермедиатов, различных композиций бытового назначения (моющие системы, растворители лаков и красок, гидравлические жидкости). Методы их синтеза, в том числе и 1-метокси-2-пропанола (монометилвый эфир пропиленгликоля (II)), основаны на реакции взаимодействия алифатических спиртов и пропиленоксида (PO) в присутствии кислотных и щелочных катализаторов (рис. 1).

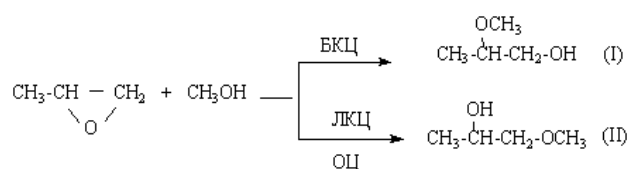


Рис. 1. Реакция метанола с пропиленоксидом

Применение щелочных катализаторов (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, гидроксиды триметил- и триэтилбензиламмония) позволяют получать (II) с селективностью 89-91%, однако они обладают существенными недостатками характерными для гомогенных катализаторов. Недавно нами была показана возможность использования в качестве гетерогенного катализатора каркасного титаносиликата (АМ-4) с выраженным слоистым мотивом кристаллической структуры, синтетического Na-аналога минералов семейства линтисита в данной реакции [1]. В его присутствии конверсия PO и селективность по (II) достигали 88.4% и 92.3, соответственно, при 110°C. В данной работе приведены результаты исследования влияния межслоевого катиона в структуре АМ-4 на его каталитические свойства в реакции синтеза (II).

Образцы М-АМ-4 были получены замещением катионов Na⁺ в структуре Na-АМ-4 на катионы Li⁺, Zn²⁺, Cs⁺, Sr²⁺, Rb⁺ с использованием водных растворов соответствующих солей. Анализ полученных образцов комплексом физико-химических методов показал, что замещение катионов Na⁺ не приводит к изменению параметров кристаллической структуры. В случае двухзарядных катионов наблюдается не только замещение, но и их адсорбция на поверхности АМ-4.

Каталитические свойства М-АМ-4 образцов изучали в реакции синтеза (II) при мольном отношении MeOH/PO равном 8, 2.8 масс.% катализатора (в расчете на массу PO) при 90°C в течение 4 ч с использованием СВЧ-системы "PreeKem Nova 2S". Согласно полученным данным, в присутствии всех изученных материалов селективность реакции по (II) не зависела от природы обменного катиона и была 88-92%. В то же время каталитическая активность

СД-VI-2

зависела от природы обменного катиона, на что указывала ее величина A_M , рассчитанная по формуле

$$A_M = \frac{\Delta PO}{M_{\text{количество}}}, \text{ ммоль/ммоль},$$

где ΔPO – количество превращенного PO (ммоль), а $M_{\text{количество}}$ – содержание обменного катиона (ммоль). Результаты показывают, что величина A_M снижается в рядах:

для M^+ : Cs-AM-4 > Rb-AM-4 > Na-AM-4 > Li-AM-4

для M^{2+} : Sr-AM-4 > Zn-AM-4

Изменение активности в этих рядах можно объяснить изменением кислотно-основных свойств катионов. Для оценки кислотно-основных свойств M -AM-4 образцов была использована величина электротрицательности обменных катионов по Полингу (χ_i). Как видно из рисунка 2, с увеличением χ_i активность A_M уменьшается, что связано со снижением силы основных центров. Это подтверждается данными ИК спектроскопии с использованием $CDCl_3$ в качестве молекулы-зонда. Сила основных центров, рассчитанная как сродство к протону (РА, кДж/моль), снижается в ряду:

Cs-AM-4 (914 кДж/моль) > Rb-AM-4 (891 кДж/моль) > Na-AM-4 (864 кДж/моль)

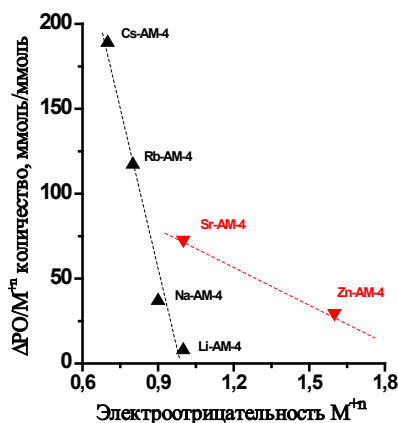


Рис. 2. Корреляция между электротрицательностью обменного катиона и активностью образцов M -AM-4

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН FWUR-2024-0035 и государственного задания ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН FMEZ 2025-0051.

Литература:

[1] Timofeeva M.N., Kurchenko J.V., Kalashnikova G.O., Panchenko V.N., Nikolaev A.I., Gil A. // Applied Catalysis A: General. 2019. V.587. P. 117240.

Си-содержащие катализаторы для удаления NO_x из окружающей среды

Львова Е.С., Лобода Е.М., Реутова О.А., Водянкина О.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
lvovaa2014@gmail.com

В настоящее время очистка выхлопных газов дизельных двигателей от оксидов азота (NO_x) является актуальной задачей. Ужесточение норм (переход к Евро 6) по количеству выбросов отходящих газов принуждает к совершенствованию имеющихся и созданию новых каталитических композиций для процессов обезвреживания выхлопных газов, в том числе NO_x . Существуют различные методы удаления оксидов азота, среди них наиболее актуальным и эффективным является процесс селективного каталитического восстановления (СКВ- NO_x) в N_2 в присутствии восстановителей различной природы (углеводороды, аммиак, монооксид углерода и т.д.) [1-3]. Одной из наиболее острых проблем в последние годы стала проблема загрязнения воды нитратами (NO_3^-) и нитритами (NO_2^-), которые попадают в неё при использовании азотных удобрений, спрос на которые ежегодно растет [4]. Применение фотокатализаторов для восстановления NO_3^- и/или NO_2^- в водной среде до N_2 или NH_3 является перспективным способом очистки водных ресурсов.

Наиболее часто применяемым фотокатализатором, в том числе для восстановления NO_3^- и/или NO_2^- в водной среде, в УФ-области спектра является TiO_2 , который имеет ширину запрещенной зоны равную 3,2 эВ. Однако, его свойства в гетерогенном катализе в процессе СКВ- NO_x мало изучены. Перспективным катализатором для процесса СКВ- NO_x является CeO_2 . Высокая подвижность кислорода в решетке диоксида церия, обусловленная низкой энергией перехода $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, позволяет CeO_2 выступать катализатором в реакциях окисления/восстановления [5-7]. Также диоксид церия является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,4 эВ, что позволяет использовать его в качестве фотокатализатора для удаления NO_x из водных растворов. Для улучшения каталитических свойств в процессе восстановления NO_x в литературе используется нанесение меди на поверхность оксидных или цеолитных носителей, что способствует образованию адсорбированных комплексов с NO_x на поверхности катализатора [8-10]. Однако, из литературы известно, что метод нанесения активного компонента оказывает значительное влияние на структуру и активность.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния метода нанесения Си-содержащих предшественников на состав, структуру и активность нанесенных катализаторов на основе TiO_2 и CeO_2 , а также установлению оптимального состава носителя для процессов СКВ- NO_x и фотовосстановления NO_2^- в водном растворе.

Носитель CeO_2 был приготовлен цитратным золь-гель методом. Нанесение меди в количестве 1 масс.% проводилось тремя методами: пропиткой по влагоемкости из водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, из аммиачного комплекса $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и с помощью нанесения осаждением раствором аммиака. Приготовление высокодефектного TiO_2 и катализатора на его основе описано в [11]. Приготовленные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов: РФЛА, РФА, РЭМ с ЭДА, УФ-Вид и КР спектроскопии. Каталитическая

активность образцов исследовалась в процессе СКВ-NO_x в присутствии пропилена и/или паров этанола в качестве восстановителей. Каталитический эксперимент проводился на проточной каталитической установке, концентрация оксидов азота регистрировалась с помощью оптического газоанализатора. Исследование каталитической активности в фотовосстановлении NO₂⁻ проводилось в статических условиях под облучением с длиной волны 375 нм. Концентрацию реагентов и продуктов определяли с помощью метода ВЭЖХ.

По результатам растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом использование метода нанесения пропитки по влагоемкости из водного раствора Cu(NO₃)₂ приводит к образованию локальных скоплений медьсодержащих центров на поверхности CeO₂. При использовании методов пропитки по влагоемкости из аммиачного комплекса Cu(NO₃)₂ и нанесения осаждением с помощью раствора NH₃ удается достичь равномерного распределения катионов меди на поверхности диоксида церия благодаря присутствию аммиака, который участвует в образовании медь-аммиачного комплекса, взаимодействующего с поверхностью CeO₂. По результатам РФА рефлексов CuO_x фаз не было обнаружено, что свидетельствует о формировании высокодисперсного состояния медьсодержащих центров на поверхности CeO₂. Согласно результатам КР-спектроскопии при введении меди изменений в структуре CeO₂ не происходит, что согласуется с результатами РФА.

В докладе также будет обсуждено влияние метода нанесения меди на активность катализаторов в процессах СКВ-NO_x и фотовосстановления NO₂⁻ в водном растворе, а также сравнение катализаторов на основе CeO₂ и высокодефектного TiO₂ в процессе газофазного восстановления NO_x и в фотокатализе.

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

Литература:

- [1] Yan R. et al. // Journal of hazardous materials. 2020. V.396. P. 122592.
- [2] Greca E.L., Kharlamova T.S., Grabchenko M.V., Svetlichnyi V.A., Pantaleo G., Consentino L., Stonkus O.A., Vodyankina O.V., Liotta L.F. // Catalysts. 2023, V.13, P. 901.
- [3] Greca E.L., Kharlamova T.S., Grabchenko M.V., Consentino L., Savenko D.Yu., Pantaleo G., Kibis L.A., Stonkus O.A., Vodyankina O.V., Liotta L.F. // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 873.
- [4] Szpyrkowicz L. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2006. V. 66. №. 1-2. P. 40-50.
- [5] Yao X. et al. // Applied Catalysis A: General. 2017. V. 542. P. 282-288.
- [6] Setiabudi A. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. V. 51. P. 9-19.
- [7] Kato R. et al. // ChemEngineering. 2019. V. 3. №. 2. P. 49.
- [8] Krishna S. H., Jones C. B., Gounder R. // Journal of Catalysis. 2021. V. 404. P. 873-882.
- [9] Chen H. Y. et al. // Catalysis Today. 2019. V. 320. P. 61-71.
- [10] Reutova, O.A., Fakhrutdinova, E.D., Goncharova D.A., Stadnichenko A.I., Stonkus O.A., Kharlamova T.S., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. // ACS Applied Nano Materials. 2024. V. 7. №. 14. P. 17062-17073.

Влияние метода приготовления нанесенных Ag-Cu/CeSnZrO_x катализаторов на их свойства и каталитическую активность в процессах окисления СО и сажи

Муртазалиева А.М., Грабченко М.В., Салаев М.А.
Томский государственный университет, Томск, Россия
murtazalieva.anka@ya.ru

Бурный рост количества транспортных средств приводит к значительному загрязнению окружающей среды. Особую опасность представляют такие компоненты выхлопов, как канцерогенная сажа, микроскопические частицы которой способны длительное время находиться во взвешенном состоянии в атмосфере, и монооксид углерода, который, связываясь с белками эритроцитов, блокирует их способность переносить кислород к тканям организма. В связи с этим особенно актуальной становится разработка эффективных катализаторов, способных нейтрализовать эти вредные соединения в выхлопных газах двигателей.

Перспективными носителями для таких катализаторов считаются оксиды церия, циркония и олова [1], обладающие взаимодополняющими свойствами: CeO₂ характеризуется высокой кислородной ёмкостью и собственной каталитической активностью, ZrO₂ – термической стабильностью, а SnO₂ – выраженными окислительно-восстановительными свойствами. Для повышения активности таких систем на поверхность оксидного носителя наносят различные металлы (в частности, дорогостоящие металлы платиновой группы [2,3]). Биметаллические Ag–Cu катализаторы на основе CeO₂–SnO₂–ZrO₂ представляет собой многообещающий композитный материал, сочетающий высокую каталитическую активность, стабильность и относительно низкую стоимость.

Целью настоящей работы стал синтез Ag-Cu/CeSnZrO_x катализаторов ($\Sigma \text{Ag,Cu} = 2$ масс. %) при варьировании соотношения активных компонентов. Особое внимание было уделено исследованию влияния метода нанесения активных компонентов: в одном случае медь и серебро наносили последовательно методом пропитки по влагоемкости, в другом серебро наносили на поверхность Cu/CeSnZrO_x методом восстановительной («red-imp») пропитки. Приготовленные образцы были исследованы комплексом физико-химических методов для изучения структурных, текстурных и морфологических особенностей катализаторов (низкотемпературная сорбция N₂, РФА, ПЭМ, КР), химического состояния меди и серебра на поверхности (РФЭС), а также особенностей восстановления компонентов (ТПВ-H₂) и каталитической активности в процессах окисления СО и сажи.

Показано, что каталитическая активность синтезированных биметаллических катализаторов для реакции окисления СО в обеих сериях возрастает в следующем ряду: 1.5Ag-0.5Cu < 1Ag-1Cu < 0.5Ag-1.5Cu. Выявленная тенденция повышения активности при снижении содержания серебра подчеркивает практическую значимость проведенного исследования. При этом лучшие результаты демонстрируют образцы, в которых серебро было нанесено на поверхность Cu/CeSnZrO_x методом восстановительной пропитки по влагоемкости (для 0.5Ag-1.5Cu T_{50%} и T_{98%} составляют 149 °С и 214 °С, соответственно; рисунок 1). Это может быть

связано с тем, что восстановительная обработка способствует образованию более дисперсных и равномерно распределенных частиц металлов, что усиливает взаимодействие металл-металл и металл-носитель.

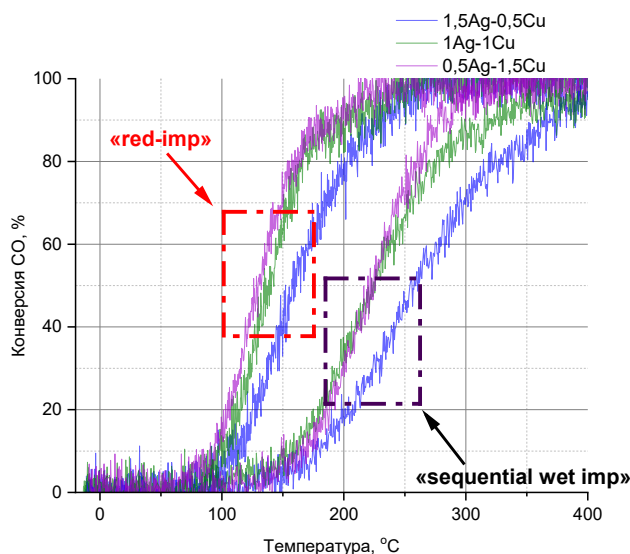


Рис. 2. Сравнение каталитической активности катализаторов в процессе окисления СО в зависимости от метода нанесения активных компонентов

В докладе будет подробно обсуждено влияние способа приготовления нанесенных Ag-Cu/CeSnZrO_x катализаторов на каталитическую активность в процессах окисления СО и горения сажи, а также особенности структуры, текстуры и морфологии поверхности образцов.

Благодарности: Работа была поддержана грантом РФФИ № 23-73-00109, <https://rscf.ru/project/23-73-00109/>.

Литература:

- [1] Grabchenko M.V., Mikheeva N.N., Dorofeeva N.V., Murtazaliev A.M. [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2024. Vol. 12. P. 114600.
- [2] Neha, Prasad R., Singh S.V. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. Vol. 8. P. 103954.
- [3] Feng C., Liu X., Zhu T., Tian M. // Environmental Science and Pollution Research. 2021. Vol. 28. P. 24847-24871.

Восстановление 4-нитрофенола на Pt-содержащих катализаторах, нанесенных на смешанные $\text{CeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ носители

Понизовная Д.А., Савельева А.С., Мамонтов Г.В.
Томский государственный университет, Томск, Россия
dianakirmas@gmail.com

Нитрофенолы – это стойкие органические загрязнители, которые широко применяются в производстве пестицидов, красителей и фармацевтических соединений. Среди них 4-нитрофенол (4-НФ) представляет особую экологическую угрозу ввиду своей высокой токсичности. Он легко попадает в водные экосистемы, где оказывает губительное воздействие на водную флору и фауну, а также представляет опасность для человека. Один из наиболее перспективных подходов нейтрализации 4-НФ – каталитическое восстановление до менее токсичного 4-аминофенола (4-АФ), обладающего высокой промышленной ценностью как промежуточного продукта при синтезе фармацевтических веществ и антиоксидантов.

Благородные металлы, в особенности платина (Pt), демонстрируют высокую активность в реакциях восстановления, однако для повышения их эффективности и снижения стоимости каталитических систем требуется подбор оптимальных носителей [1]. Оксид церия (CeO_2) представляет собой один из наиболее перспективных материалов в качестве носителя благодаря его уникальным свойствам: высокой кислородной емкости, способности к обратимому переходу $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Добавление оксидов переходных металлов, таких как Fe_2O_3 позволяет повысить электронную проводимость системы и усилить восстановительные свойства поверхности за счет межфазных взаимодействий. Смешанные оксидные носители могут способствовать стабилизации наночастиц платины и усилению каталитических свойств.

Целью данной работы является сравнение Pt-содержащих катализаторов, нанесенных на индивидуальные и смешанные носители $\text{CeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия.

Серия образцов носителей на основе Ce-Fe оксидных систем получены цитратным методом. Для этого смешивали растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с двукратным избытком лимонной кислоты. Были получены два индивидуальных (Fe_2O_3 , CeO_2) и два смешанных (1Ce6Fe, 3Ce2Fe) образца, где индексы обозначают мольное содержание металлов. Катализаторы с 2 масс.% были приготовлены методом пропитки по влагоемкости из раствора $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]$.

Полученные носители и катализаторы исследовались комплексом физико-химических методов (низкотемпературная сорбция N_2 , РФА, ТПВ- H_2 , ПЭМ). Каталитические свойства исследовали в реакции восстановления 4-нитрофенола в присутствии NaBH_4 в воде.

Фазовый состав индивидуального CeO_2 соответствует структуре флюорита. В случае Fe_2O_3 наблюдается присутствие α - и γ -фаз Fe_2O_3 . В образце 1Ce6Fe значительно преобладает именно γ -фаза Fe_2O_3 . Уширение рефлексов оксидов в смешанных образцах указывает на уменьшение размеров кристаллитов. Это подтверждается более высокими значениями $S_{\text{уд}}$ для смешанных образцов по сравнению с индивидуальными (табл. 1). На рентгенограммах Pt катализаторов

отсутствуют рефлексы металлической платины. По данным ПЭМ наночастицы Pt (2-4 нм) распределены по поверхности носителей, также обнаружены более дисперсные, предположительно моноатомные центры платины.

На ТПВ-Н₂ профилях Pt/Fe₂O₃, Pt/1Ce6Fe, Pt/3Ce2Fe катализаторов, а также Pt/CeO₂ наблюдается низкотемпературная область восстановления с максимумами в области 110-120 °С и 87 °С соответственно, которые относятся к восстановлению PtO_x частиц на поверхности носителей.

Каталитическая активность образцов в реакции восстановления 4-НФ в присутствии NaBH₄ оценивалась по эффективной константе скорости в модели псевдопервого порядка. Предварительно суспензию катализатора восстанавливали в растворе NaBH₄ в течение 30 минут при 25 °С. В ходе предварительной обработки катализаторов в восстановительной среде боргидрида натрия происходит восстановление Pt центров, которые являются активными в реакции восстановления 4-НФ.

Таблица 1

Структурные и каталитические свойства катализаторов

Образец	Фазы носителя	ОКР, нм	k , мин ⁻¹
Pt/CeO ₂	CeO ₂	14	0,329
Pt/3Ce2Fe	CeO ₂	9	0,131
Pt/1Ce6Fe	CeO ₂	9	0,598
	γ-Fe ₂ O ₃	16	
Pt/Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃	19	1,841
	γ-Fe ₂ O ₃	27	

В таблице 1 приведены значения константы скорости (k) для Pt катализаторов. Образец Pt/CeO₂ продемонстрировал умеренную активность $k=0,329$ мин⁻¹. Среди смешанных систем наибольшее значение константы наблюдалось для Pt/1Ce6Fe (0,598 мин⁻¹), что указывает на оптимальное соотношение оксидов и эффективное межфазное взаимодействие. Самая большая скорость реакции наблюдалась для Pt/Fe₂O₃, что вероятно связано с характером распределения PtO_x частиц на поверхности Fe₂O₃. Минимальное значение k было рассчитано для образца Pt/3Ce2Fe – 0,131 мин⁻¹, что, вероятно, связано с неподходящими условиями восстановления Pt частиц на поверхности смешанного оксидного носителя.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-73-10152.

*Авторы благодарят Васильченко Д.Б. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за синтез комплексного соединения Pt.

Литература:

[1] Peng Z., Xiaoyan Y. // Catalysis Communications. 2017. Т.100. С. 214-218.

Переработка трихлорэтилена на самоорганизующихся Ni-M (M = Mo, W, Pd) катализаторах в углеродные нановолокна различной морфологии

Потылицына А.Р.¹, Бауман Ю.И.¹, Руднева Ю.В.², Попов А.А.², Шубин Ю.В.², Ведягин А.А.¹,
Мишаков И.В.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

potylicy@catalysis.ru

В настоящий момент углеродные нановолокна (УНВ), как известно, активно изучаются учеными, совершенствуются подходы к их синтезу, а также исследуется весь широкий спектр их физико-химических и механических свойств. Данные материалы представляют собой наноразмерные и субмикронные нитевидные структуры, состоящие из слоёв графена, которые имеют форму конусов, чашечек или пластин, уложенных друг на друга. За несколько десятилетий ученые определили набор уникальных физико-химических свойств, присущих УНВ: большая удельная поверхность и высокая пористость, хорошая электро- и теплопроводность. Сочетание таких характеристик позволяет использовать УНВ в составе разнообразных композиционных и функциональных материалов на основе бетона, полимеров, смазок, литий-ионных батарей, а также в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов.

В данной работе углеродные нановолокна были получены в результате каталитического разложения трихлорэтилена (C_2HCl_3 , ТХЭ) на массивном никеле и его сплавах (Ni-Mo, Ni-W, Ni-Pd). Подбор модифицирующего металла в ряде случаев позволяет значительно повысить активность никеля и его устойчивость к дезактивации. Так, было показано, что введение Mo/W в состав сплава на основе никеля способствует увеличению производительности катализатора по углеродному продукту в процессе разложения 1,2-дихлорэтана в 1.5-2 раза [1-3].

Выбор сырья для получения углеродных нановолокон не случаен. Хлорзамещенные алифатические соединения (в т.ч. ТХЭ) являются токсичными отходами, которые образуются в огромных количествах при производстве винилхлорида, аллилхлорида и др. К сожалению, утилизация таких компонентов дорогостоящий и трудозатратный процесс, поэтому их подвергают захоронению или сжиганию, которое в некоторых случаях может приводить к образованию еще более опасных токсикантов. Однако, подход, представленный в данной работе, позволит преобразовать многокомпонентные смеси хлорсодержащих отходов в ценный углеродный материал и соляную кислоту, которую можно вернуть в производственный цикл [4].

В дополнение, наличие хлора в молекуле субстрата (C_2HCl_3) определяет уникальное сегментированное строение углеродного продукта. Периодический процесс хлорирования/дехлорирования поверхности катализатора приводит к импульсному росту углеродных нитей с ярко выраженным сегментированным строением (Рис. 1а). Благодаря рыхлому характеру упаковки графита, полученные углеродные нановолокна характеризуются

СД-VI-6

высокими текстурными показателями ($S_{уд}$ до 400 м²/г и $V_{пор}$ до 1 см³/г). Однако, как показывает данное исследование, структурные особенности углеродных нитей зависят не только от присутствия хлора в молекуле субстрата, но также и от состава катализатора. Волокна с сегментированным строением были получены при разложении ТХЭ на Ni-Mo и Ni-W катализаторах (Рис. 1а). В то же время материал, синтезированный на Ni-Pd сплавах, представлен длинными волокнами с плотноупакованными слоями графена, растущими параллельно и образующими макроструктуру в виде «сетки» (Рис. 1б).

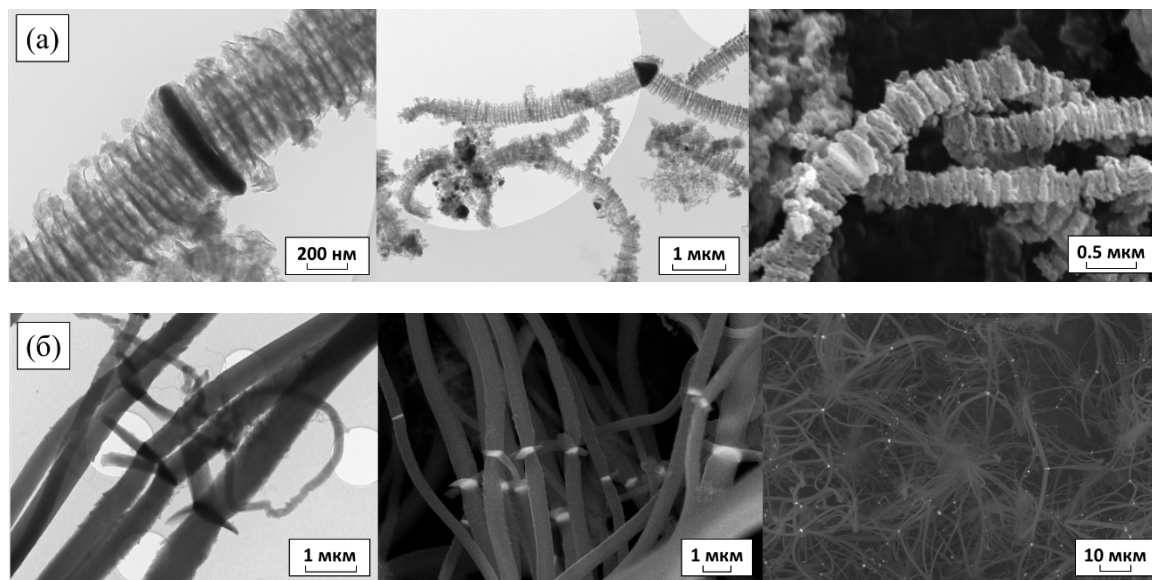


Рис. 1. Снимки СЭМ и ПЭМ углеродных нановолокон, полученных разложением ТХЭ при 600°C а) на 96Ni-4W катализаторе; б) на 20Ni-80Pd катализаторе.

В докладе будут обсуждены особенности формирования различных видов углеродных нановолокон, полученных пиролизом C_2HCl_3 на Ni-M катализаторах (M=Mo, W, Pd). Также будут представлены результаты физико-химических методов анализа (ПЭМ, СЭМ, РФЭС) и текстурные характеристики углеродных продуктов. Кроме того, будут обсуждены возможные области применения синтезированных углеродных продуктов в качестве сорбентов-катализаторов.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00406-П, <https://rscf.ru/project/22-13-00406/>»

Литература:

- [1] Bauman Y. I., Kibis L., Mishakov I. V., Rudneva Y., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. // Materials Science Forum. 2019. Т. 950. С. 180-184.
- [2] Mishakov I. V., Bauman Y. I., Potylitsyna A. R., Shubin Y. V., Plyusnin P. E., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. // Kinetics and Catalysis. 2022. Т. 63, № 1. С. 75-86.
- [3] Bauman Y. I., Shorstkaya Y. V., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Korneev D. V., Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A. // Catalysis Today. 2017. Т. 293. С. 23-32.
- [4] Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Дьячкова С.Г., Потылицына А.Р., Ведягин А.А. // Доклады Российской Академии Наук. 2023. Т. 508. №. 1. С. 70-78.

Железокерамический композит на основе нитрида кремния для эффективного удаления метиленового синего

Крюкова О.Г., Татаринова Т.В., Акулинкин А.А., Вашуркин П.Е
Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия
tanya070807@gmail.com

На сегодняшний день в эпоху индустриализации загрязнение воды является одной из важнейших проблем всего мира. Красители – наиболее распространенный вид загрязнителей, используемых в текстильной, фармацевтической, пищевой, целлюлозно-бумажной и косметической промышленности [1]. Сброс потенциально вредных для всех живых организмов красителей в водоемы создает угрозу для экологии, здоровья людей и вносит существенный вклад в загрязнение водной среды. Красители в основном состоят из сложных ароматических структур, которые трудно поддаются биологическому разложению. Согласно экологическому законодательству промышленные предприятия обязаны очищать сточные воды перед сбросом в естественные водоемы. В связи с этим необходимо разрабатывать новые эффективные материалы, методы, подходы к обеззараживанию воды, содержащей органические красители.

Эффективной технологией деградации органических загрязнителей являются передовые (усовершенствованные) процессы окисления (Advanced oxygen processes – AOPs) с участием высокоактивных гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$) в гомогенной и гетерогенной фазах. Среди AOPs процесс Фентона является одним из самых эффективных, поскольку способен разрушать широкий спектр загрязняющих веществ [2]. Процесс Фентона представляет собой каталитическую реакцию пероксида водорода (H_2O_2) с ионами железа (Fe^{2+}), которая производит гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$. Актуальным направлением в области AOPs является развитие технологий получения железосодержащих материалов, обладающих высокой фотокаталитической активностью.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС или синтез в режиме горения) относится к энергосберегающим процессам получения таких материалов как керамика, композиты и интерметаллиды. Синтез основан на проведении экзотермической реакции элементов или соединений в режиме направленного горения. В частности, для синтеза нитрида кремния (Si_3N_4) – это использование высокоэкзотермической реакции взаимодействия кремния с азотом (756 кДж/моль). Авторами [3] предложено использовать для синтеза нитридкремниевых композитов ферросилиций (сплав железо – кремний) вместо кремния. Для получения железокерамического композита проводилось азотирование исходных смесей ферросилиций – шунгит методом СВС. Шунгит – природный материал, в структуре которого дисперсные кристаллические силикатные частицы равномерно распределены в углеродной матрице ($\text{SiO}_2\text{--C}$). Поскольку в минерале содержится значительное количество кварца и углерода, то при нагревании активно протекают реакции восстановления кремнезема до металлического кремния $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ и образования карбида кремния $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$. При определенных условиях СВС процесса (ферросилиций 60 – 50 %, шунгит 20 – 25 %, азотированный ферросилиций 20 – 25 %, давление азота 6 – 10 МПа, диаметр образца 40 мм) получен композит состава $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y [4]. Полученный материал следует рассматривать как перспективную каталитическую

систему, представляющую собой матрицу из Si_3N_4 с включениями полупроводникового соединения (SiC) и распределенным в ней активным компонентом железом ($\alpha\text{-Fe}$). Железо, присутствующее в композите, позволяет создавать в растворе различные фотокаталитические системы (Раффа-Фентона, ферриоксалатная, пероксид-ферриоксалатная), что приводит к совмещению гомогенного и гетерогенного катализа. Наличие полупроводникового соединения в композите позволит матрице самой участвовать в процессе фотоокисления.

Цель работы – исследование каталитической активности железокерамического композита в условиях УФ излучения в зависимости от разных параметров (масса композита, pH раствора, добавка H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, время УФ облучения) для оценки эффективности окисления метиленового синего (МС).

Композит $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Si}_2\text{N}_2\text{O-Fe-Fe}_x\text{Si}_y$ в виде порошка с размером частиц менее 40 мкм определенной массы помещался в стакан и заливался модельным раствором МС (исходная концентрация 5 мг/л). Эксперименты проводились при температуре окружающей среды. Перед облучением смесь сначала выдерживалась в темноте в течение 30 – 40 мин для достижения равновесия адсорбции-десорбции при магнитном перемешивании. Растворы пероксида водорода (0.1 М H_2O_2) и щавелевой кислоты (0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) добавлялись как по отдельности, так и совместно. Контроль за содержанием красителя осуществлялся спектрофотометрическим методом на приборе СФ-56. Степень деградации R (%) оценивалась по убыли МС из раствора:

$$R, \% = ((C_{\text{нач.}} - C_{\text{ост.}})/C_{\text{нач.}}) * 100,$$

где $C_{\text{нач.}}$, $C_{\text{ост.}}$ – начальная и остаточная концентрации красителя в растворе.

Согласно проведенным экспериментальным исследованиям установлено, что деградация МС эффективнее протекает по гомогенному фотокатализу (фото-Фентон) с использованием окислителей, в особенности при их совмещении ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Определен оптимальный минимальный объем окислителей (по 4 мл) для достижения высокой скорости деградации МС. Полная деградация достигается за 60 минут. Концентрация Fe (II, III) в растворе составляет 1 мг/л. Минимальная оптимальная масса катализатора составляет 2 г при которой наблюдается высокая скорость деградации МС. Концентрация растворенного общего железа в воде при различном количестве катализатора и времени УФ облучения находится в пределах от 1 до 1,6 мг/л. Установлено, что наиболее благоприятной средой раствора для эффективной деградации метиленового синего является pH = 6. Выявлена зависимость концентрации Fe (II, III), растворенного в воде от pH раствора. С увеличением pH раствора наблюдается снижение концентрации железа (II, III), растворенного в воде.

Литература:

- [1] Valli Nachiyar C., Rakshi A.D., Sandhya S., Britlin Deva Jebasta N., Jayshree Nellore // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2023. V. 7. P. 100339.
- [2] Hamd W., Daher E.A., Tofa T.S., Dutta J. // Frontiers in Marine Science. 2022. V. 9.
- [3] Крюкова О.Г., Невмывака А.А., Акулинкин А.А., Татарина Т.В. // Физика горения и взрыва. 2024. Т. 60. №1. С. 77-86.
- [4] Крюкова О.Г., Татарина Т.В. // Теоретические основы химической технологии. 2024. Т. 58. №1. С. 55-61.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЗД-1 ÷ ЗД-18

Вычислительное исследование атомной структуры, электронных свойств и адсорбции на поверхности $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ для каталитических применений

Анисимова Е.Д., Левченко С.В.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Ekaterina.Anisimova@skoltech.ru

В связи с растущими требованиями к эффективным и экологически безопасным катализаторам, оксиды никеля с перовскитоподобной структурой Раддлсдена–Поппера ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$) привлекают внимание как перспективные материалы для электрохимических применений. Они демонстрируют высокую каталитическую активность в реакциях выделения (OER) и восстановления (ORR) кислорода, что делает их потенциальными заменителями дорогостоящих платиновых катализаторов в топливных элементах, системах водоразделения и кислородных мембранах.

Несмотря на значительный экспериментальный прогресс в изучении этих материалов, остаются неизученные аспекты их электронной структуры, поверхностных эффектов и механизма адсорбции. В частности, влияние допирования Sr на поверхностную активность требует детального теоретического анализа с использованием методов квантовой химии.

Методы теории функционала плотности (DFT) позволяют ответить на эти вопросы, моделируя атомную и электронную структуру поверхности, механизм адсорбции реагентов и промежуточных соединений, а также влияние стронция на каталитическую активность. Таким образом, DFT-расчёты поверхности $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ — это ключевой шаг к созданию новых, более эффективных и экологически безопасных катализаторов.

В данной работе с помощью методов DFT проведено исследование:

- атомной и электронной структуры поверхности $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$;
- влияния допирования Sr на зарядовое распределение и электронные свойства;
- влияния адсорбции ключевых атомов и молекул (OH, H) на поверхность.

Расчёты выполнены с использованием полноэлектронного полно-потенциального программного пакета FHI-aims[1] с локализованными атомными орбиталями в качестве базисных функций. Были использованы функционалы RPBE[2] и HSE06[3] для анализа влияния ошибки самовзаимодействия на ширину запрещённой зоны.

1. Выявлено наличие искривления зон у поверхности La_2NiO_4 . Перераспределение заряда вблизи поверхности приводит к изменению локального электростатического потенциала.

2. Гибридный функционал HSE06 корректно предсказывает полупроводниковый характер La_2NiO_4 , в отличие от RPBE.

3. Допирование Sr существенно перестраивает поверхностные уровни энергии.

4. Адсорбция H и OH зависит не только от локальной плотности состояний, но и от зарядов в приповерхностных слоях.

Исследование подтвердило влияние Sr-допирования и поверхностных эффектов на электронные свойства La_2NiO_4 , что критично для его каталитических свойств. Работа

3Д-1

демонстрирует значимость DFT-расчётов в прогнозировании свойств многокомпонентных оксидов.

Исследование направлено на достижение Цели устойчивого развития №7: Недорогая и чистая энергия.

Литература:

- [1] Blum V. et al. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals // Comput. Phys. Commun. 2009. Vol. 180, № 11. P. 2175–2196.
- [2] Hammer B., Hansen L.B., Nørskov J.K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, № 11. P. 7413–7421.
- [3] Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional for calculating the lattice dynamics of semiconductors // ResearchGate. 2024.

Исследование процесса синтеза катализатора полимеризации олефинов на основе алюминия и 1-хлорбутана

Ахундова К.М., Юнусов С.Г., Ибрагимова М.Дж., Заманова Л.С., Ибрагимова З.М.,
Алескерова С.М.

*Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан
Konul.akhundova83@mail.ru*

Известно, что низкомолекулярные полимеры, полученные на основе олефинов, имеют большое практическое применение в качестве сырья для промышленного производства топлив, компонентов смазочных масел, присадок, пластификаторов, поверхностно-активных веществ, экстрагентов, смол и т.д. [1-3].

Традиционные способы получения полимеров основаны на применении известных минеральных и кислотно-органических катализаторов, бор фтористых катализаторов и их комплексов с различными соединениями, алюминий хлоридных, а также металлокомплексных катализаторов и ионных жидкостей. Принимая во внимание высокую активность алюминий хлорорганических комплексов, продолжаются исследования в области получения новых катализаторов на основе металлического алюминия и алкил хлоридов без применения дополнительного количества растворителей и активирующих компонентов и реакций каталитической полимеризации олефинов с их участием [4,5].

В представленной работе приведены результаты исследований полимеризации децена-1, широко применяемого в получении полиолефиновых масляных фракций, в присутствии алюминия (Al) и 1-хлорбутана (БтХ). Проведение стадии получения каталитической системы в среде самого олефина без использования растворителя и исключая применение дополнительного количества катализатора при полимеризации олефинов позволяет значительно упростить процесс их получения данным способом. Реакция полимеризации проводилась после активации алюминия при синтезе катализатора в режиме "in situ" постепенным добавлением децена-1 в реакционную зону. Выявлено, что активация металлического алюминия изменяется в зависимости от его марки, количества, температуры процесса и массового соотношения (Al) и (БтХ). Процесс полимеризации децена-1 изучался при массовом соотношении компонентов Al:БтХ:Децен-1=0.1-1:5-16.5:37.78-222.24, в температурном интервале 80-120°C, в течение 4-8 часов, найдены оптимальные условия полимеризации: Al:БтХ:Децен-1=1-5-150, температура 100-120°C, время реакции 6 часов. Выход продуктов полимеризации при указанных условиях составляет 96.17%масс, а полиолефиновой масляной фракции с температурой кипения ($T_{\text{кип.}}$) $\geq 350^\circ\text{C}$ составляет при этом 95.96% масс. Методом ИК- спектроскопии установлено, что полученная полиолефиновая масляная фракция состоит в основном из насыщенных углеводородных звеньев. Вместе с тем, в спектре обнаружено незначительное содержание полос поглощения, соответствующих связям C=C. Согласно результатам ТГ, ДТГ, ДТА анализов полиолефиновая масляная фракция термически стабильна до температуры 277°C. Распределение по размерам частиц

ЗД-2

полиолефиновой масляной фракции изучалось методом спектроскопии динамического рассеивания света (ДРС) при 25°C на приборе Horiba LB-550. Для анализа готовился 20%-й раствор полиолефиновой масляной фракции в изопропиловом спирте. Методом ДРС спектроскопии установлено, что с ростом длины углеродной цепи полимера наблюдается уменьшение коэффициента диффузии его в растворе и в этой связи диаметр частиц полиолефиновой масляной фракции составляет (1306,6 нм и 1406,7 нм). На основе полученных данных показана возможность синтеза полиолефиновых продуктов линейного строения в режиме “in situ” в присутствии Al и БтХ, исключая использование дополнительных количеств растворителя, активирующих компонентов, а также времени и энергии на стадию синтеза катализатора.

Литература:

- [1] Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чуркина В.Я. и др. Олигомеризация децена-1 под действием каталитических систем Al-активатор алюминия-R-Cl, Al-RCI1. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008.т.50. №11. С.2001-2015.
- [2] Tsvetkov O.N. Poly- α -olefin oils: Chemistry, technology and application. Moscow: Tekhnika. 2006.192 p.
- [3] Котов С.В. Получение основ и компонентов масел на основе низших олефинов. Химия и технология топлив и масел. 2003. № 3. С.43-46.
- [4] Ибрагимов Х.Д., Ализаде Ш.А., Ибрагимова З.М., Ахундова К.М. Каталитический комплекс на основе алюминия, 1,2-дихлорэтана и хлорида хрома в процессе олигомеризации гексена-1. Технологии нефти и газа, научно-технологический журнал. 2022. №3(140). С.11-14.
- [5] Akhundova K.M., Yunusov S.H., Ibrahimova M.J., Zamanova L.S. Hasanova F.M. Investigation of the oligomerization process of decene-1 in the presence of a catalytic system based on aluminum and n-butylchloride. Processes of Petrochemistry and Oil Refining. vol.26. No.2. 2025. pp.399-407.

Возможность применения безлигандных полимерных Pd-содержащих каталитических систем в tandemных процессах

Бахвалова Е.С., Лебедев В.В., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
bakhvalova.es@mail.ru

Изучение tandemных процессов – поэтапных реакций в одном реакторе – является «горячей» областью каталитических исследований. Сочетание нескольких процессов в одном реакторе имеет ряд преимуществ, например, уменьшение количества растворителя, отсутствие промежуточных стадий очистки и разделения во время синтеза. Несмотря на некоторые существующие трудности из-за различных условий, необходимых для оптимальной реакционной способности всех участников реакции, tandemные процессы крайне востребованы современным органическим синтезом.

Данная работа посвящена исследованию возможности проведения tandemных реакций кросс-сочетания и гидрирования NO₂-группы с использованием в качестве катализатора Pd^{II} или наночастиц Pd⁰, стабилизированных в полимерном окружении свёрнутого полистирола. В качестве модельной реакции было выбрано кросс-сочетание Сузуки между 4-бромнитробензолом и фенилбороновой кислотой с дальнейшим гидрированием нитрогруппы. Выбор субстрата был обусловлен тем, что нитрозамещенные арилгалогениды вступают в реакции кросс-сочетания активнее, чем субстраты с NH₂-группами [1]. Таким образом, получение 4-аминобифенила с помощью последовательного кросс-сочетания и гидрирования позволяет заметно сократить время реакции по сравнению с синтезом из 4-броманилина. Для этапа кросс-сочетания исследовалось влияние температуры, природы основания и его концентрации, а для обнаружения возможных побочных продуктов второго этапа процесса было проведено гидрирование 4-бромнитробензола с помощью гидразина в качестве донора водорода. Было обнаружено, что наряду с гидрированием активно протекают процессы дегалогенирования и полимеризации, поэтому для предотвращения образования побочных продуктов реакцию гидрирования необходимо начинать только после полной конверсии 4-бромнитробензола в ходе этапа кросс-сочетания.

Известно, что в каталитическом цикле кросс-сочетания палладий постоянно меняет свою степень окисления с Pd⁰ на Pd^{II} и наоборот, поэтому процесс может быть катализирован любой формой металла [2], а реакция гидрирования может протекать по гетерогенному механизму с участием наночастиц палладия. В ходе проведения теста горячей фильтрации было обнаружено, что гидрирование, как и первый этап (кросс-сочетание), протекает преимущественно с участием гомогенных форм палладия.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 25-73-20071.

Литература:

- [1] Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjan V., Poormohammad N. // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 6885-6925.
- [2] Eremin, D.B.; Ananikov, V.P. // Coord. Chem. Rev. 2017, 346, 2-19.

Синтез 5-гидроксиметилфурфурола в присутствии микромезопористых металл-органических каркасов UiO-66

Вергун В.В.¹, Медведева Т.Б.², Тимофеева М.Н.²

¹ – Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

² – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
polubrat@mail.ru

Основным источником углерода в органическом синтезе являются производные нефти, газа и угля, запасы которых ограничены, в связи с этим большой интерес представляет использование возобновляемого сырья. 5-гидроксиметилфурфурол (5-HMF) – может быть синтезирован из таких растительных метаболитов как фруктоза, глюкоза, а также их олигомеров, полимеров и биомассы[1]. Среди важнейших продуктов прекурсором которых является 5-HMF можно назвать диметилфуран, 2,5-диформилфуран, дигидроксиметилфуран, левулиновую, 2,5-фурандикарбоную, 5-гидрокси-4-кето-2-пентеновую кислоты[2]. Синтез 5-HMF из фруктозы обычно ведут в водно-органических (ДМСО, ацетон) растворах при катализе минеральными кислотами (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) в жестких условиях (140-200°C)[3]. Для снижения затрат необходима разработка процессов не требующих использования органических растворителей и минеральных кислот, известны немногочисленные примеры синтеза 5-HMF из водного раствора фруктозы при катализе фосфатами и оксидами Ti и Zr[4], микроволновая активация реакционной массы может интенсифицировать процесс[5].

Перспективным катализатором синтеза 5-HMF из фруктозы является металл-органический каркас UiO-66 состоящий из кластеров Zr₆O₄(OH)₄¹²⁻ соединенных линкерами 1,4-бензолдикарбоновой (H₂bdc) кислоты, материал отличается высокой удельной поверхностью, термической и химической стабильностью[6]. Наличие сильных кислотных центров (Zr-OH) позволяет использовать UiO-66 в кислотном катализе, при этом дефекты в каркасе могут повышать его каталитическую активность за счет увеличения числа кислых групп и модификации пористой структуры[7]. Целью настоящей работы было использование микромезопористых металл-органических каркасов UiO-66 для каталитического синтеза 5-HMF из фруктозы в водной среде с использованием метода СВЧ-активации реакционной массы.

Катализаторы meso-UiO-66-1/2/3 были синтезированы путем СВЧ-активации (200Вт, 2.45ГГц, 30 мин.) эквимольной смеси ZrOCl₂·8H₂O и H₂bdc в растворе N,N-диметилформамида (C=0.125, 0.25 и 0.5 М, соответственно), с последующей промывкой, сушкой и активацией катализатора (150°C, 10⁻³ мм рт. ст., 8 ч.).

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов.

Material	A _{ВЕТ} (m ² /g)	A _{meso} (m ² /g)	V _Σ (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{meso} /V _Σ	D _{частиц} nm
meso-UiO-66-1	874	345	0.624	0.243	0.381	0.61	9.3
meso-UiO-66-2	1045	515	1.212	0.243	0.969	0.80	7.5
meso-UiO-66-3	269	66	0.332	0.089	0.250	0.75	6.3

ЗД-4

Каталитический процесс проводили в автоклаве (140°C, 7ч) при перемешивании, в атмосфере азоте, при начальной концентрации фруктозы 10 г/л, загрузке катализатора 2.5 г/л. СВЧ-катализ проводили при аналогичных условиях в установке CEM Discover за время 15, 30 и 45 мин. Реакционную смесь анализировали методом жидкостной хроматографии (Dionex Ultimate 3000HPLC). Кинетические кривые приведены на рисунках 1 и 2.

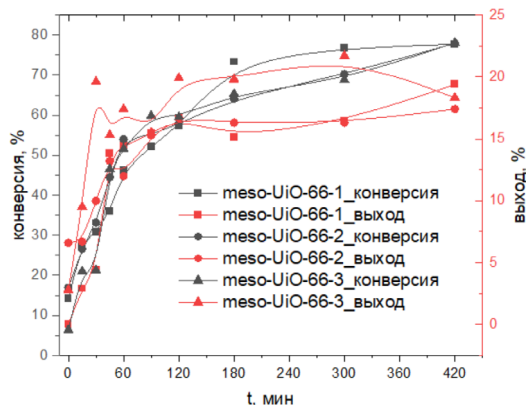


Рис. 1. Кинетические кривые, автоклав.

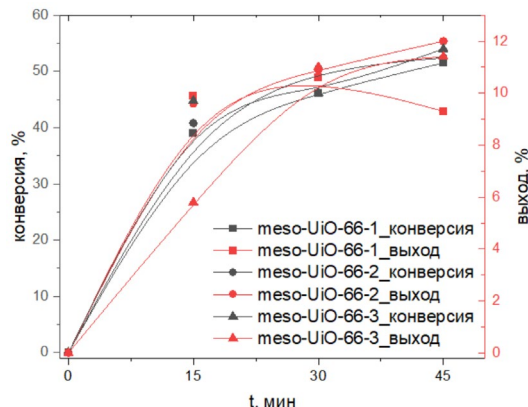


Рис. 2. Кинетические кривые, СВЧ-реактор.

При осуществлении каталитического процесса в автоклаве после 2 часов выход практически не увеличивается, тогда как конверсия продолжает расти за счет превращения фруктозы в глюкозу и другие продукты гидролиза. Наблюдается существенное преимущество СВЧ-активации над нагревом в автоклаве в точках 15 и 30 мин. (до 6% п.), тогда как на 45 минутах, выход в СВЧ-процессе оказывается аналогичным, либо даже несколько ниже, чем в автоклаве. Наибольший выход 5-HMF (18.3%) получен при использовании meso-UiO-66-2 – катализатора с высоким вкладом мезопор в общую пористость (75%) и малым размером частиц (6.3 нм), что свидетельствует о важной роли микроструктуры образца в этом процессе.

В настоящей работе было показано возможность использования металл-органического каркаса UiO-66 для синтеза 5-HMF в водной среде, продемонстрировано преимущество СВЧ-активации реакционной массы над тепловым нагревом, а также влиянием физико-химических свойств катализатора на его каталитическую активность.

Литература:

- [1] Menegazzo F., Ghedini E., Signoretto M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses // *Molecules* 2018. 23, № 9. P. 2201.
- [2] Fan W. et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Organic Synthesis: A Review of its Recent Applications Towards Fine Chemicals // *Curr Org Synth.* 2019. Vol. 16, № 4. P. 583–614.
- [3] Rosatella A.A. et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications // *Green Chemistry*. RSC, 2011. Vol. 13, № 4. P. 754–793.
- [4] Benvenuti F. et al. Heterogeneous Zr and Ti catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates // *Appl Cat. A Gen.* Elsevier, 2000. Vol. 193, № 1–2. P. 147–153.
- [5] Antonetti C. et al. Microwave-assisted dehydration of fructose and inulin to HMF catalyzed by niobium and zirconium phosphate catalysts // *Appl Catal B.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 206. P. 364–377.
- [6] Cavka J.H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability // *J Am Chem Soc.* American Chemical Society, 2008. Vol. 130, № 42. P. 13850–13851.
- [7] Dhakshinamoorthy A. et al. Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis // *ChemCatChem*. Wiley Blackwell, 2019. Vol. 11, № 3. P. 899–923.

Каталитический пиролиз биомасс с использованием катализаторов на основе металлов Fe, Co, Ni

Власова Е.А., Кульберг И.С., Муратов А.Н., Грейш А.А., Медведев А.А., Соколовский П.В.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
terri-2017@mail.ru

При существующей мировой тенденции постоянного роста энергопотребления большой практический интерес представляет разработка современных методов использования альтернативных источников органического сырья и биомасс различного происхождения [1]. Одним из перспективных способов утилизации биомассы является процесс пиролиза, который позволяет получать твердые угли, газовые продукты (в основном CH_4 , CO_2 , CO) и жидкие углеводородные смеси, так называемую бионефть [2]. Пиролиз различных видов биомасс требует разработки разных методов пробоподготовки и условий проведения процесса для максимизации получения ценных продуктов [3]. Использование катализаторов в процессе пиролиза позволяет не только изменить маршрут протекания процесса, но и получать ценные продукты с большей добавленной стоимостью. С этой точки зрения особый интерес представляют катализаторы на основе переходных металлов Fe, Co, Ni ввиду их коммерческой доступности и низкой нагрузки на экосистему Земли.

В ходе разработки оптимальных подходов к процессам пиролиза были использованы следующие виды биомасс – крупнотоннажные отходы сельскохозяйственной продукции: лузга семян подсолнечника (SFH), древесные опилки (WSD) и скорлупа ореха макадамии (MNS). Рассматриваемые виды биомасс были подвергнуты элементному анализу CHNS для установления количества входящего в них углерода. Во всех исследованных образцах содержание углерода составило около 50%.

Выбранные виды биомасс были подвергнуты как каталитическому, так и некаталитическому пиролизу. В качестве катализаторов были использованы каталитические системы, полученные на основе наночастиц металлов Fe, Co, Ni, нанесенных на монтмориллонитовую глину (MMT), содержание металлов составляло 5% масс. Катализаторы были приготовлены путем пропитки по влагеомкости носителя раствором нитрата соответствующего металла (Fe/MMT, Co/MMT, Ni/MMT) с последующим прокаливанием катализатора при 300°C в токе инертного газа. Полученные образцы катализаторов были исследованы рядом современных физико-химических методов анализа (СЭМ-EDX, ПЭМ-EDX, РФА) для установления состава металлсодержащей фазы, однородности нанесения металла на поверхности носителя, среднего размера металлических частиц.

Приготовленные каталитические системы были смешаны с биомассой-прекурсором и подвергнуты пиролизу как в инертной среде (N_2), так и на воздухе. В ходе проведения исследования сделан акцент на изучение состава жидкой фазы бионефти, получаемой в ходе пиролиза. Результирующие выходы бионефти для рассматриваемых видов биомасс, полученных в ходе каталитических испытаний и пиролиза без катализатора представлены на

ЗД-5

Рисунке 1. Наиболее активным катализатором пиролиза биомасс, который приводит к наибольшему выходу жидких продуктов является 5Fe/MMT.

Полученные жидкие продукты были разделены на 3 фракции по температуре кипения, выделенные фракции были исследованы методом ГХ-МС. Бионефть перегоняли в лабораторной установке для микроперегонок, снабженной прямым холодильником и дефлегматором с двумя теоретическими тарелками.

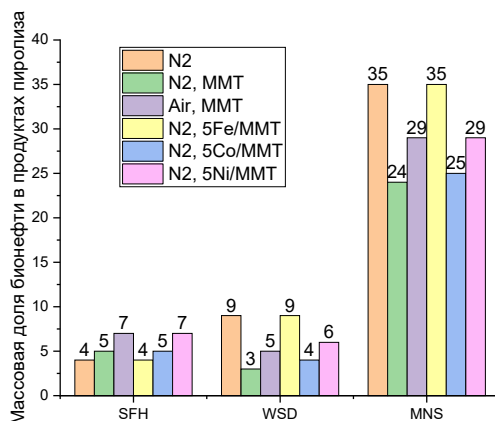


Рисунок 1. Массовые доли жидких продуктов пиролиза биомасс: лузга семян подсолнечника (SFH), древесные опилки (WSD) и скорлупа ореха макадамии (MNS) с использованием MMT и каталитических систем на основе Fe, Co, Ni, нанесенных на MMT.

Исходя из результатов ГХ-МС рассматриваемых образцов бионефтей можно заключить, что все они представляют собой сложную смесь органических соединений, причем основной вклад в самой легкой фракции вносят сложные эфиры уксусной кислоты. Вместе с тем установлено, что в составе бионефтей в большом количестве содержатся фенол-пропановые фрагменты, которые являются основной структурной единицей лигнинов.

В дальнейшем планируется использовать полученную бионефть для каталитического гидрирования с целью получения продуктов, пригодных для использования в качестве энергоносителей на ТЭЦ и других энергоустановках.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания по теме ИОХ № 12 «Разработка адсорбентов и катализаторов для очистки воздуха от парниковых и кислых газов».

Литература:

- [1] Ahmad E., Pant K.K. Lignin conversion: A key to the concept of lignocellulosic biomass-based integrated biorefinery // Waste Biorefinery: Potential and Perspectives. Elsevier, 2018. P. 409–444.
- [2] Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // Chem Rev. American Chemical Society, 2006. Vol. 106, № 9. P. 4044–4098.
- [3] Murzin D.Y., Simakova I.L. Catalysis in biomass processing // Catal Ind. 2011. Vol. 3, № 3. P. 218–249.

Принцип осуществления каталитического окискрекинга вакуумного газойля

Гусейнова Э.А., Зейналов Э.Т.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Азербайджан
elvira_huseynova@mail.ru*

Каталитический окискрекинг вакуумного газойля – это принципиально новый каталитический процесс, базирующийся на стыке 2-х процессов: каталитического крекинга и парциального окисления [1,2]. Лабораторным испытаниям предшествовала разработка методологии процесса. При работе над этой задачей мы исходили из необходимости обеспечения безопасного осуществления газофазного парциального каталитического окисления тяжелой нефтяной фракции. учитывая, что реакционная смесь находилась в условиях линейного нагрева и была склонна к экзотермическому эффекту, нами учитывалось влияние комплекса факторов, как физических, так и химических: углеводородный и фракционный состав сырья; концентрации кислорода и флегматизатора; особенности оформления реакционного пространства; температура процесса; объемная скорость; теплота сгорания и др.

В первую очередь мы определили критические параметры взрывоопасности ВГ с кислородом - нижние и верхние концентрационные пределы для 0.5-2% степени окисления в интервале температур от 450 до 550°C при определенной линейной скорости подачи сырья. Оказалось, что эти пределы изменялись в интервале от 1.3 до 29.8% об. и мы находились непосредственно в пределах острова взрываемости. Поэтому нами было рассчитано количество флегматизатора, в частности, азота. Полученные результаты показали, что наименьшая концентрация флегматизатора, при которой смесь оказывается безопасной с точки зрения передачи огня при данной кратности углеводородного сырья и кислорода является 36.2%, что послужило основанием для использования в качестве окислителя кислород воздуха [3].

Учитывая, что окискрекинг проводится в условиях линейного нагревания системы, склонной к экзотермическому эффекту, присутствовала вероятность взрывного развития процесса, имеющего кроме химической, тепловую природу. В связи с чем нами была проведена работа по подбору геометрии реакционного пространства, а также способа организации ввода и смешения углеводородов и окислителя.

Относительно 1-го пункта - геометрии: согласно теории возникновения теплового взрыва скорость гибели активных частиц превышает скорость их образования при условии, если отношение радиуса реактора к высоте его свободного объема равно 1 (или менее). Поэтому располагая катализатор, мы строго следили, чтобы свободный объем над ним был величиной постоянной (в нашем случае 1,5 см).

И если с размером реакционного пространства все стало более или менее ясно, то относительно 2-го пункта – системы ввода и смешения исходных компонентов, были апробированы различные схемы реактора прежде, чем была выбрана конкретная: система

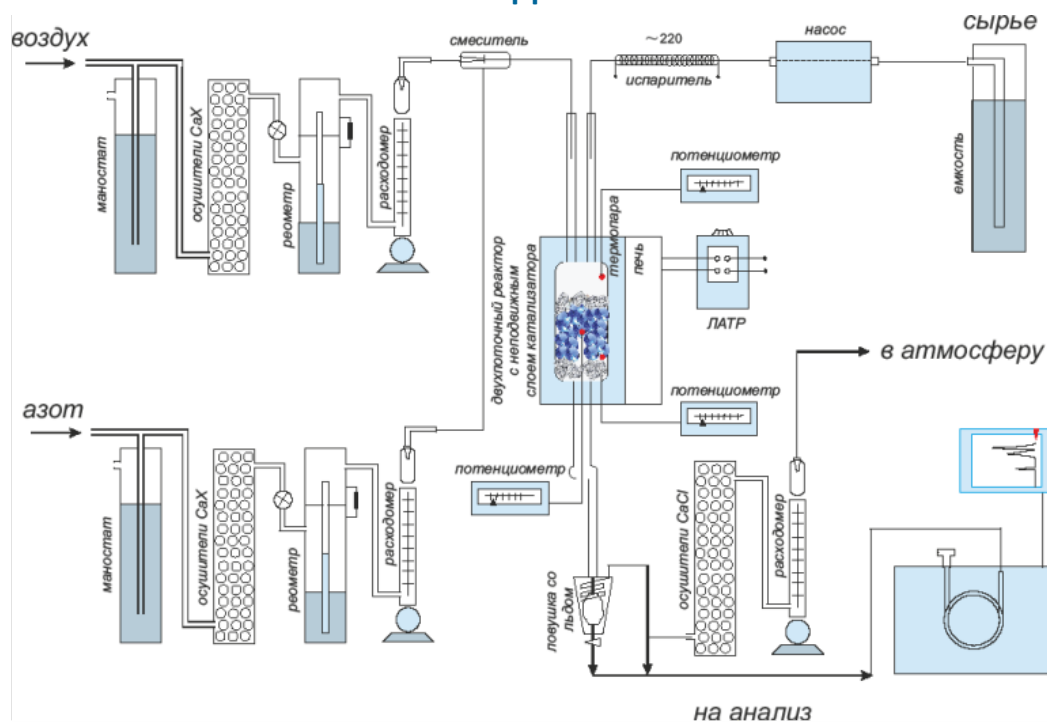


Рис. Схема лабораторной установки каталитического окискрекинга вакуумного газойля

параллельного аксиального ввода сырья и окислителя в реакционное пространство через два патрубка.

Серия предварительно проведенных экспериментов показала, что изменение геометрии реакционного пространства, наличие свободного объема, приводит к возникновению теплового взрыва гомогенной смеси вакуумный газойль – кислород, ввиду чего нами для проведения окискрекинга вакуумного газойля использовалась конструкция реактора, представляющая собой систему параллельного аксиального ввода сырья и окислителя в реакционное пространство через два патрубка.

На рисунке представлена экспериментальная установка каталитического окискрекинга вакуумного газойля. Полученные результаты позволили установить, что данный процесс обладает рядом существенных преимуществ: автотермический характер, возможность варьирования основного получаемого продукта – углеводородного газа или фракции 195(200)-300°C, выход которых достигает 38.5 и 33.7%, что значительно превышает соответствующие показатели, полученные в условиях традиционного каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора [2].

Литература:

- [1] Guseinova E.A., Adzhamov K.Yu., Safarova S.R.// Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v.129, pages 925–939(2020)
- [2] Guseinova E.A., Rasulov S.R. // Chemistry And Technology Of Fuels And Oils, No. 2, pp. 3–7, 2024
- [3] Guseinova E.A., Mursalova L. A., Bagirova N. N. & Adzhamov K. Yu. // Russian Journal of Petroleum Chemistry A, 2019, Vol. 59, No. 2, pp. 172-177

Катализатор электрохимического окисления водорода

Давыдов В.М., Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Токранова Е.О., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва
(Самарский университет), Самара, Россия
vdavydov937@gmail.com

Топливные элементы (ТЭ)- являются перспективными альтернативными источниками энергии. ТЭ обладают рядом достоинств и недостатков. К достоинствам можно отнести экологичность, компактность, износостойкость и высокий показатель преобразования энергии. В качестве топлива можно использовать водород, как экологически чистый источник энергии. Одним из главных недостатков является низкая скорость окисления водорода, поэтому необходимо применение катализаторов. В настоящее время в ТЭ используется платиновый катализатор, содержащий 40% платины. Это увеличивает его стоимость и затрудняет широкое применение в промышленности и в быту. Актуальной проблемой является разработка высокоэффективных неплатиновых катализаторов электроокисления водорода. Целью настоящего исследования был синтез неплатинового катализатора с использованием в качестве носителя УНТ, допированного фталоцианинами железа и кобальта, модифицированного палладием (CNT_PcFe_PcCo_Pd), и изучение его электрохимических свойств.

Были получены циклические вольтамперограммы (рис.1) из которых были рассчитаны значения электрохимической активной поверхности (табл. 1).

Таблица 1. Значения электрохимической активной поверхности (SEAS) для катализаторов ($v = 100$ мВ/с).

Катализатор	Q_c (as S_{EAS}), mC/cm^2
C/Pt(40%)	9,54
CNT_PcFe_PcCo_Pd	27,8

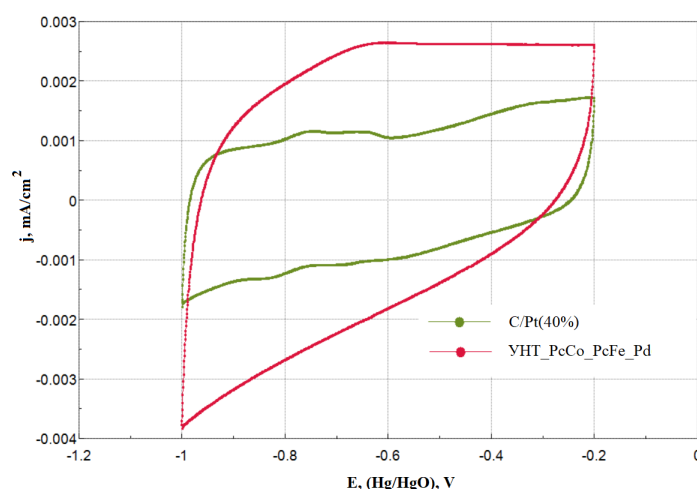


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы в 0,1 Н КОН, насыщенном H_2 , для всех синтезированных

ЗД-7

Как показали результаты эксперимента электрохимическая активная поверхность у катализатора CNT_PcFe_PcCo_Pd примерно в 3 раза больше, чем у платинового коммерческого катализатора.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>.

Структура активных центров цеолитов типа морденит на различных этапах каталитического цикла

Ермакова А.М., Сухарина Г.Б., Гладченко-Джевелекис Я.Н., Корсун А.Е., Чекалина Е.В.,
Лысенко Е.Е., Шеметова Э.И., Мищенко В.В., Авакян Л.А., Бугаев Л.А.

Южный федеральный университет, физический факультет,

Ростов-на-Дону, Россия

ermakova.alexandra.bk@mail.ru

На сегодняшний день особое внимание уделяется реакции получения метанола из природного газа метана. Медьсодержащие цеолиты типа морденит (Cu-MOR) являются катализаторами для данной реакции, а понимание их каталитических свойств во многом зависит от расположения и координации атомов меди в каркасе цеолита [1-4]. Важной задачей является установление взаимосвязи атомной структуры активных центров меди в цеолитах, а также изучение структурных изменений на разных этапах каталитического цикла.

В данной работе была определена структура медных центров цеолита типа Cu-MOR, полученного методом жидкофазного ионного обмена, на этапах кислородной активации и взаимодействия с метаном для нескольких последовательных циклов. Было выполнено моделирование наиболее вероятных моделей центров меди и рассчитаны спектры рентгеновского поглощения XANES за К-краем меди. Расчеты спектров реализованы в программном комплексе FDMNES [5] методом конечных разностей.

На основе проведенного анализа были установлены наиболее вероятные структуры активных центров, а именно двумедные и трехмедные модели медных центров цеолита.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-22-00438.

Литература:

- [1] Alayon E. M. C., Nachtegaal M., Bodi A., Ranocchiari M., van Bokhoven J. A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. 17. P7681T.
- [2] Srabionyan V. V., Sukharina G. B., Kurzina T. I., Durymanov V. A., Ermakova A. M., Avakyan, L. A., Alayon E. M. C., Nachtegaal M., van Bokhoven J. A., Bugaev, L. A. // The Journal of Physical Chemistry C. 2021. 125. 46. P. 25867-25878.
- [3] Borfecchia E., Beato P., Svelle S., Olsbye U., Lamberti C., Bordiga S. // Chemical Society Reviews. 2018. 47. 22. P. 8097-8133.
- [4] Vanelderen P., Vancauwenbergh J., Sels B.F., Schoonheydt R.A. // Coordination Chemistry Reviews. 2013. 257. 2. P. 483-494.
- [5] Joly Y. // Physical Review B. 2001. 63. 12. P. 125120.

Изобутил-трет-бутиловый эфир как эффективный и экологически безопасный вид присадки

Исабаева Д.Б.¹, Серебрянская А.П.², Кадирбеков К.А.²

1 – Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

2 – АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
srbr-anna@mail.ru

В настоящее время высокая скорость роста использования автомобильного транспорта приводит к увеличению потребления энергоресурсов и, как следствие, к загрязнению воздуха выбросами оксидов углерода (CO , CO_2), оксидов азота (NO_x), углеводородов (C_xH_y) и альдегидов, и соответственно на сегодняшний день выбросы вредных веществ увеличились до 1100 млн. в год. Выбросы, образующиеся в результате работы автотранспорта, содержат до 200 различных химических соединений, некоторые из которых чрезвычайно токсичны [1].

Токсичность автомобильных бензинов и продуктов их сгорания в основном определяется содержанием в них ароматических углеводородов, бензола, олефиновых углеводородов и серы [2]. Поскольку ароматические углеводороды имеют высокую детонационную стойкость, что влияет на ОЧ бензина, необходимо искать другие способы повышения октанового числа топлива, которые обеспечивали бы как превосходные эксплуатационные характеристики, так и соответствие современным экологическим нормам.

На сегодняшний день стоит задача по разработке эффективного и экологически безопасного вида присадки. Одним из важных параметров является температура кипения. В отличие от других простых эфиров изобутил-трет-бутиловый эфир (ИБТБЭ) имеет более высокую температуру кипения [3]. Это связано с большей длиной углеродной цепи в его молекуле. Как отмечается в работе [4], увеличение количества атомов углерода в составе эфира приводит к понижению летучести и растворимости в воде, одновременно повышая температуру кипения эфира.

ИБТБЭ из-за низкой растворимости и малой токсичности по сравнению с другими присадками, может стать одной из лучшей альтернативой решению данной проблемы.

Целью данной работы является синтез простого эфира в качестве экологически безопасного октанового усилителя для бензина и оценка его эффективности.

Синтез изобутил-трет-бутилового эфира проводили на сильнокислотном катионите КУ-2-8, активированном 0,1 N соляной кислоты. Температурный интервал составил 100-120 °C, соотношение изобутанола и изобутилена 1: 1-3.

Было исследовано влияние ИБТБЭ на октановое число (ОЧ) бензина. Приготовлены композиции с различным содержанием изобутил-трет-бутилового эфира. Исследуемые композиции добавляли в товарный бензин АИ-92 с RON 80,1 и ОЧ=77,1 по MON в количестве 1–6 об. % (таблица 1), где:

1. RON- ResearchOctaneNumber (исследовательский метод)
2. MON- Motor Octane Number (моторный метод).
3. AKI – Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент)

Таблица 1 – Результаты измерения октанового числа АИ-92

		Композиция 1 26,1 масс. % ИБТБЭ		Композиция 2 38,5 масс. % ИБТБЭ		Композиция 3 45 масс. % ИБТБЭ			Композиция 4 56 масс. % ИБТБЭ	
	АИ-92	1 об.%	4 об.%	1 об.%	4 об.%	1 об.%	4 об.%	6 об.%	2 об.%	4 об.%
RON	80,1	91,9	94,9	92,2	95,2	91,9	94,9	95,9	91,9	94,2
MON	77,1	82,9	84,8	83,3	85,2	82,9	84,8	85,9	83,0	84,2
AKI	78,6	87,4	89,8	87,7	90,2	87,4	89,9	90,9	87,4	89,2

Данные показывают, что рост октанового числа зависит от количества добавки во всех четырех композициях. Композиция 1 с содержанием 26,1 масс. % ИБТБЭ от общей массы была наиболее эффективной, так как при добавлении всего 1 об. % к товарному бензину АИ-92 увеличила октановое число сразу на 11 единиц по исследовательскому методу и на 5,8 единиц по моторному методу. Добавление к товарному бензину более концентрированной добавки (композиция 4) дала такие же результаты.

Таким образом, можно сделать вывод, что для повышения октанового числа бензина достаточно использовать кислородсодержащую добавку с меньшей концентрацией ИБТБЭ и в малых количествах.

Благодарности: Работа выполнена в рамках научно-исследовательской программы BR2101179 «Фундаментальные основы получения инновационных экологически безопасных многофункциональных химических продуктов и материалов».

Литература:

- [1] Е.Г. Гиладжов, Д.К. Кулбатыров, А. Г. Тогайбаева, А.Ж. Жолдаскалиева // Bulletin of Shakarim university technical sciences. 2023. 3(11). P. 73–79. DOI: 10.53360/2788–7995-2023-3(11)-9
- [2] Матузов, Г. Л., Ахметов А. Ф. // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14, № 2. С. 121-125.
- [3] Domingues, Luis & Pinheiro, Carla & Oliveira, Nuno & Fernandes, Jorge & Vilelas, André. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. Vol. 51(46). P. 15018-15031. DOI: 10.1021/ie302030j.
- [4] Jordi Hug Badia, Carles Fite, Roger Bringu ´ e, Eliana Ram ´ ´irez, Montserrat Iborra // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.025>

Математическое моделирование проточного реактора для реакции димеризации

Королькова Н.А.

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия
korolkova@mirea.ru

В работе с помощью специально разработанной методики проведен анализ стационарных состояний проточного реактора идеального смешения для случая жидкофазной реакции димеризации. Основу математической модели реактора составляют уравнения материального и энергетического баланса в сочетании с кинетическим уравнением реакции и моделями теплоемкости и плотности реакционной массы. Математическая модель позволяет определять все возможные стационарные состояния реактора при различных значениях рабочих параметров для жидкофазной реакции $2A \leftrightarrow B$.

Химико-технологические системы в силу сложности и существенной нелинейности их математического описания в некоторых случаях характеризуются множественными стационарными состояниями (полистационарностью) [1, 2, 3]. Данное обстоятельство приводит к возможности существования нескольких режимов с различными технологическими показателями при одних и тех же значениях рабочих параметров системы. В связи с этим является актуальной задача выявления полного множества стационарных состояний с последующим выбором состояния с наилучшими показателями.

Целью данной работы является анализ всех возможных стационарных состояний проточного реактора для случая жидкофазной экзотермической реакции $2A \leftrightarrow B$ при изменении различных рабочих параметров.

На первом этапе работы было проведено исследование стационарных состояний проточного реактора идеального смешения, в котором протекает модельная жидкофазная обратимая реакция димеризации $2A \leftrightarrow B$. Физико-химические свойства компонентов (теплоемкость, плотность), которые использовались для исследуемой реакции, соответствовали ацетону (А) и диацетоновому спирту (В) и были найдены в справочной литературе [4]. На рис. 1 приведена схема потоков проточного реактора идеального смешения для рассматриваемого процесса.

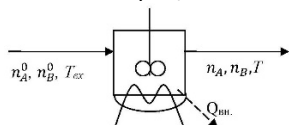


Рис. 1. Схема потоков проточного реактора идеального смешения.

Так же для учета энергетического баланса реактора рассчитывался тепловой эффект химической реакции на основе превращения ацетона в диацетоновый спирт с использованием теплоемкости компонентов [5].

Для процесса димеризации было принято, что скорость химической реакции подчиняется закону действующих масс. Кинетические параметры реакции димеризации ацетона в литературе обнаружены не были, поэтому были заданы гипотетические значения. Математическая модель реактора идеального смешения, представленного на рис. 1, состоит из уравнений материального и теплового баланса, записанных с учетом скорости реакции. Взаимосвязь между концентрациями компонентов в реакторе и потоками на выходе формировалась с помощью правила аддитивности мольного объема смеси (закона Амага) [4].

Для нахождения стационарных состояний реактора задавались следующие параметры: потоки и температура на входе в реактор, тепловой эффект реакции, теплоемкости и температура в реакторе. Далее решались уравнения материального баланса и вычислялась невязка (расхождение) энергетического баланса ΔQ , кДж/ч:

$$\Delta Q = (n_A^0 \cdot C_{PA}^{вх} + n_B^0 \cdot C_{PB}^{вх})T_{вх} - (n_A \cdot C_{PA} + n_B \cdot C_{PB})T - \Delta H_T \cdot P + Q_{вн}. \quad (1)$$

где $C_{PA}^{вх}$ и $C_{PB}^{вх}$ — теплоемкость компонентов А и В соответственно, при входной температуре, кДж/(кмоль·К); $T_{вх}$ — температура на входе в реактор, К; C_{PA} и C_{PB} — теплоемкость компонентов А и В соответственно, при температуре в реакторе, кДж/(кмоль·К); T — температура в реакторе, К; ΔH_T — изменение энтальпии в ходе реакции, кДж/кмоль; P — производительность реактора; $Q_{вн}$ — поток тепла, отведенный от реактора внешним теплоносителем, кДж/ч. Стационарные состояния соответствуют точкам пересечения (1) с осью Ох ($\Delta Q = 0$). Некоторые результаты расчетов реактора приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при снижении входной температуры кривая невязки теплового баланса целиком снижается и, начиная с определенного значения входной температуры (ниже 253,15 К), возникает возможность реализации трех стационарных состояний, отличающихся температурой в реакторе и производительностью. В результате расчетов показано, что температура в реакторе возрастает при увеличении входной температуры потока, а производительность снижается. Снижение производительности связано с тем, что при увеличении температуры в реакторе начинает преобладать константа скорости обратной реакции, что приводит к значительному увеличению скорости обратной реакции.

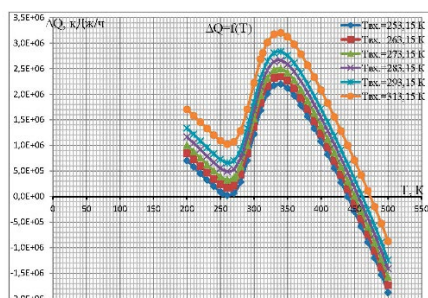


Рис. 2. Зависимости невязки теплового баланса адиабатического реактора от температуры при различных значениях входной температуры. $V=1,4 \text{ м}^3$, $n_A^0 = 100 \text{ кмоль/ч}$; $n_B^0 = 0$, $Q_{вн} = 0$.

Аналогичные расчеты были выполнены при изменении объема реактора и было показано, что при увеличении V возможно существование трех стационарных состояний, отличающихся температурой и производительностью (рис. 3).

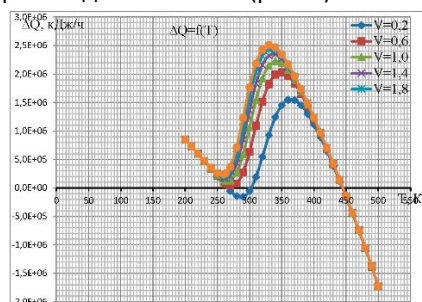


Рис. 3. Зависимости невязки теплового баланса адиабатического реактора от температуры при различных значениях его объема. $T_{вх} = 263,15 \text{ К}$, $n_A^0=100 \text{ кмоль/ч}$; $n_B^0 = 0$, $Q_{вн} = 0$.

На заключительном этапе проводилось моделирование реактора с внешним теплообменом через рубашку. Предполагалось, что теплоноситель в рубашке движется в режиме идеального смешения. Результаты расчета представлены в таблице.

Таблица. Стационарные состояния изотермического реактора при различном количестве подаваемого теплоносителя $T_{вх}=263,15 \text{ К}$, $V = 1,4 \text{ м}^3$, диаметр реактора: $d=1,2 \text{ м}$, высота реактора: $h=1,24 \text{ м}$, $n_A^0=100 \text{ кмоль/ч}$; $n_B^0 = 0$, коэффициент теплопередачи: $K_t = 5400 \text{ кДж/(ч·м}^2\cdot\text{К)}$, теплоемкость теплоносителя: $C_{P_x}=83,4 \text{ кДж/(кмоль·К)}$, входная температура теплоносителя: $T' = 250,15 \text{ К}$.

G_x , кмоль/ч	T , К	P , кмоль/ч	$Q_{вн}$, кДж/ч	T'' , К
0	445,07	37,06	0,00E+00	—
200	267,60	2,48	1,90E+05	261,53
	271,22	3,40	2,29E+05	263,90
	388,78	38,01	1,51E+06	340,59
400	260,75	1,30	1,71E+05	255,28
	282,60	7,98	5,24E+05	265,86
	369,94	37,95	1,93E+06	308,14

Из полученных результатов видно, что в случае внешнего теплообмена при увеличении количества теплоносителя, существует три стационарных состояния реактора, отличающиеся температурой и производительностью. Наличие нескольких стационарных состояний реализуется при значениях потока хладагента свыше 200 кмоль/ч.

Таким образом, численное моделирование реактора позволило выявить его возможные стационарные состояния. Если предположить, что рассматриваемый реактор, является элементом рециркуляционной системы, то поток питания реактора формируется смешением некоторого внешнего потока с потоком рецикла. Тогда можно предположить, что рециркуляционная система, включающая реактор и блок разделения также может реализовывать несколько стационарных состояний с различной производительностью реактора, а, следовательно, и конверсией по всей системе.

Литература:

- [1] Нагиев М.Ф. Этюды о химических системах с обратной связью. — М.: Наука, 1971. — 92 с.
- [2] Нагиев М.Ф. Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. — М.: АН СССР, 1962. — 332 с.
- [3] Благоев С.А. Разработка метода анализа стационарных состояний рециркуляционных реакционно — ректификационных процессов: Автореф. дис. канд. техн. наук / МИТХТ. — М., 1999. — 195 с.
- [4] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Перевод с английского под редакцией Б. И. Соколова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
- [5] Зобнина А.Н., Морозова Т.А. Расчет химического равновесия: Учебно — методическое пособие. — М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2003. — 25 с.

Dynamic scheme of isomerization-disproportionation conversion of a mixture of gaseous C₄- and liquid n-C₆+ alkanes over sulfated zirconium dioxide catalyst

Mammedova M.T., Abasov S.I., Isayeva Y.S., Iskanderova A.A., Imanova A.A., Zarbaliyev R.R., Yusifov Y.H., Suleymanova T.I.

*Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev, the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
memmedova-melahet@mail.ru*

In the presented work, the isomerization conversion of n-butane and its mixture with n-hexane or n-heptane was studied. For this purpose, composite catalysts (CC) consisting of sulfated zirconium dioxide (SZ) and metal (Co or Ni) modified zeolites (HMOR₁₇ and HZSM-5) were synthesized. The conversion of alkanes was carried out in a flow-type laboratory device at low temperature (160-200°C) and atmospheric pressure.

The results of conversion of n-alkanes and their mixture in the presence of CC show that the main product of the process is i-C₅-C₆ alkanes (table 1). Sometimes C₁-C₅ and C₇+ alkanes are also formed at this time. These data indicate the formation of monomolecular and bimolecular intermediates and their subsequent isomerization or hydrocracking to the corresponding products. As the temperature rises, the yield of isomeric products decreases. The decrease in the yield of isomeric products and the increase in the selectivity for C₁ - C₅ hydrocarbons indicate that the hydrocracking activity of the catalyst increases with the increase in temperature.

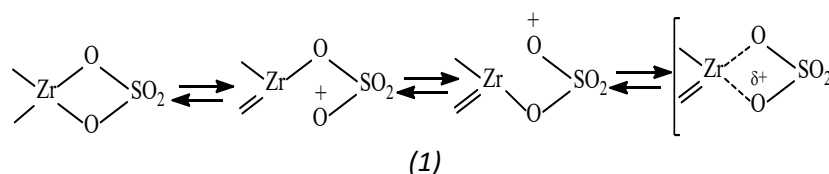
Table 1. Conversion of n-C₄H₁₀ and n-C₆H₁₄ (1:1 mol) mixture on 0.4%Co/HMOR/10%ZrO₂-SO₄²⁻ (2%)catalyst

T, °C	Conversion, * %		Selektivty, %				
	n-C ₄ H ₁₀	nC ₆ H ₁₄	C ₁ -C ₃ ; n-C ₅	i-C ₄	i-C ₅	i-C ₆ **	Σ iC ₇ +
120	18(12)	32 (35)	6	5.8	38.4	19.8 (7.2)	30
170	60 (32)	65 (86)	9	8.8	42.3	21.9 (6.5)	18
320	88 (67)	92 (95)	37	2.8	34.8	15.4 (6.0)	10

* The individual conversion of n- C₄H₁₀ and n- C₆H₁₄ is given in parentheses

** The amount of 2,3-dimethyl butane in i-C₆ H₁₄ is given in parentheses

The conversion of alkanes over CC can be described by a multi-step scheme. The activation of alkane is related to its interaction with the active centers of CC. Such centers in CC can be Lewis acid centers consisting of electrophilic oxygen atoms, which can be formed as a result of dynamic equilibrium in the SO₄²⁻ - ZrO₂ system:

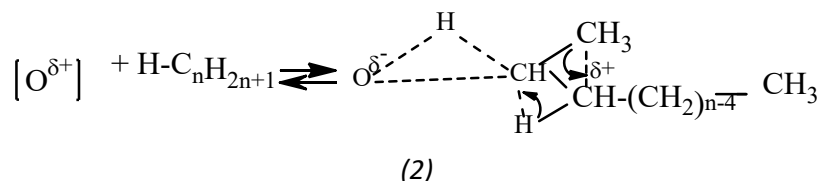


or

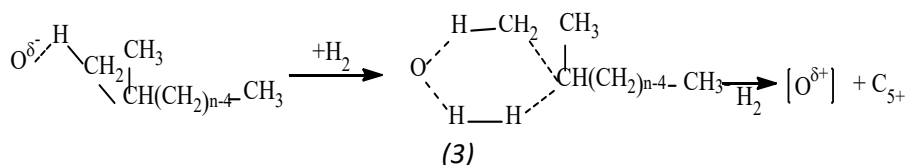


3Д-11

The interaction of n-alkane with such centers leads to the formation of alkoxy groups that have a positive charge and their subsequent stabilization by the migration of the methyl group and the transfer of hydride ions, characteristic of their skeletal isomerization:

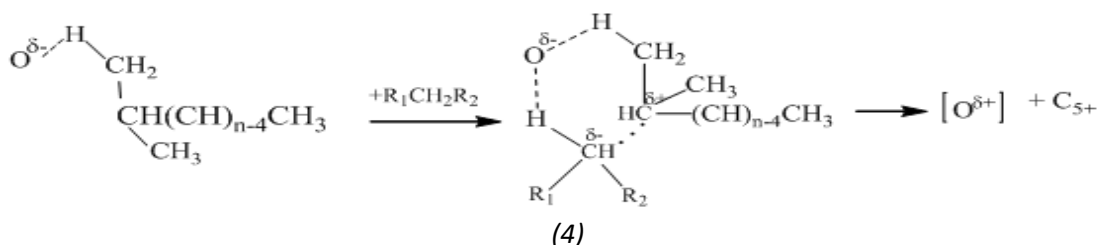


The interaction of the obtained monomolecular intermediates with hydrogen molecules enables the desorption of products according to scheme (3):



Hydrogen hydrogenates the C-C bond with the formation of low molecular mass products (β -splitting), and the share of this reaction increases with increasing temperature.

The conversion of a mixture of alkanes on CC follows a mechanism similar to the conversion mechanism of individual alkanes, in which H_2 is replaced by other lower molecular weight alkanes. The main products of the conversion of mixtures are C_5 - C_6 alkanes (mainly isoalkanes), and by-products are C_1 - C_3 hydrocarbons. In this case, high molecular weight C_{7+} hydrocarbons with isostructure are also formed. The presence of C_{7+} hydrocarbons and isomeric alkanes can be explained by the initial formation of bimolecular intermediates, their isomerization, and subsequent decomposition-disproportionation into low and high molecular hydrocarbons:



Scheme (4) with an intermediate cyclic state explains the co-conversion of n-alkanes. In this case, the interaction of hydrogen molecules with SZ according to scheme (3) is replaced by the second - low-molecular n-alkane molecules: low-molecular n-alkane molecules are already strongly polarized as a result of the shift of the positively charged hydrogen atom towards $O^{\delta-}$, the alkyl group with excess negative charge is attracted by the positively charged carbon atom of the intermediate formed by the primary alkane. The second low molecular weight alkane can compete with the high molecular weight primary alkane for interaction with SZ according to scheme (2) due to the bifunctional nature of the transformation. For example, as in the conversion of a mixture of n-butane and n-hexane (table 1). In this case, the presence of C_5 and propane in the conversion products of n-butane, and the decrease in the conversion of $n-C_6H_{14}$ over CC confirm this possibility. However, highly reactive $n-C_6H_{14}$ may show higher activity at this stage of the reaction. Blocking the interaction of hydrogen with SZ by n-butane leads to a change in the composition of the formed isomeric hexanes. The conversion products of n-hexane in the presence of $n-C_4H_{10}$ are enriched with polyisomers, which easily undergo hydrocracking compared to normal and monoalkyl-substituted alkanes, formed in the absence of $n-C_4H_{10}$.

Твёрдый кислотный полимерный катализатор для синтеза левулиновой кислоты из углеводовных субстратов

Гаврилова Е.П., Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
ovman@yandex.ru

Левулиновая кислота (ЛК) является одним из самых ценных «платформенных» соединений, получаемых из биомассы. ЛК является предшественником большого количества необходимых для химической промышленности реагентов и широко используется в производстве смазочных материалов, топливных присадок, растворителей, хиральных реагентов, смол, фармацевтических препаратов, биологически активных веществ. В упрощённом виде процесс образования ЛК из фруктозы представлен на рисунке 1. Минеральные кислоты являются очень эффективными катализаторами данных реакций. С введением все более жестких экологических стандартов их использование становится менее привлекательным, и альтернативой им могут стать твёрдые кислоты. С этой точки зрения интерес представляет использование в качестве кислотного катализатора сульфированного сверхсшитого полистирола (СПС).

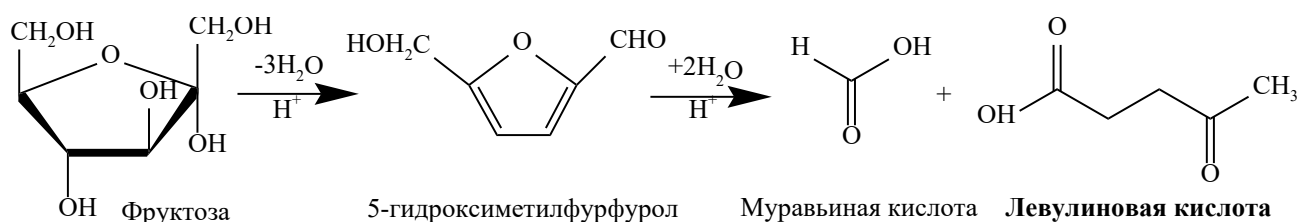


Рис. 1. Синтез левулиновой кислоты из фруктозы

Сверхсшитый полистирол представляет собой многофункциональный гидрофобный сорбент, который состоит из очень прочных полимерных сеток, сформированных в результате сшивания цепей полистирола [1]. Обладая развитой удельной поверхностью, исключительными адсорбционными свойствами, контролируемой пористостью, возможностью модификации, химической и термической стабильностью, низкой стоимостью, СПС завоевал большую популярность на коммерческом рынке [2]. Благодаря возможности функционализации область применения сверхсшитых полимеров значительно расширяется. Перспективным направлением является использование сверхсшитого полистирола в качестве твердого кислотного катализатора.

В данном исследовании разработана методика синтеза сульфированного сверхсшитого полистирола марок MN270 и MN250. Согласно методике, полимер смешивают дихлорэтаном и перемешивают в течение 1 ч. Затем к смеси добавляют концентрированную серную кислоту и нагревают до 80 °С. Смесь выдерживают при данной температуре в течение определенного времени. Сульфированный полимер отделяют на фильтре, промывают водой, этанолом и высушивают. Синтезированные образцы были охарактеризованы методами хемосорбции аммиака, низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрии и протестированы в

3Д-12

реакции конверсии фруктозы и инулина в левулиновую кислоту (ЛК). Было обнаружено, что сульфированные образцы способны выдерживать температуры до 200 °С, а выход ЛК из фруктозы и инулина достигал 39,5% и 37,4%, соответственно, при 100% конверсии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-79-20018.

Литература:

- [1] Popova A.Yu., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60(5). P. 680-687.
- [2] Ahn J.-H., Jang J.-E., Oh C.-G., Ihm S.-K., Cortez J., Sherrington D.C. // Macromolecules. 2006. V. 39(2). P. 627-632.

Селективное гидрирование карвона на 1%Pd/Al₂O₃ в мягких условиях реакции

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
osadchayaty@gmail.com

Селективное гидрирование $>C=C<$ -связи карвона применяют для синтеза дигидрокарвона, ценного интермедиата и ингредиента, широко используемого в пищевой и парфюмерной промышленности для получения различных коммерческих композиций душистых веществ и феромонов [1,2]. Дигидрокарвон имеет два диастереомера (*транс*- и *цис*-), которые хорошо различаются хроматографически [3]. Причём преимущественно получают и используют *транс*-дигидрокарвон [3].

Карвон представляет собой моноциклический монотерпеноид, содержащий *экзо*- и *эндо*-двойные связи «углерод–углерод» ($>C=C<$) и карбонильную группу ($>C=O$). Себестоимость карвона низкая, так как обычно он производится путём биопреобразования отходов цитрусовых или паровой перегонки масла мяты [4]. В [5] показано, что в условиях конкурирующих маршрутов присоединения водорода по двойным связям $>C=O$, $>C=C<$ изопропенильного заместителя и $>C=C<$ -связи, сопряженной с карбонильной группой, происходит преимущественное присоединение по последней группе [3]. Впервые было проведено исследование жидкофазного гидрирования карвона на катализаторе Pd/Al₂O₃ ($d = 3.0$ нм) под давлением до 20 атмосфер в температурном интервале от 273 до 323 К в полярных и неполярных растворителях.

Повышение же давления до 20 атмосфер незначительно повышает выход дигидрокарвона до 43% при 60% конверсии карвона, далее селективность падает, потому что накапливается карвакрол (рис.1).

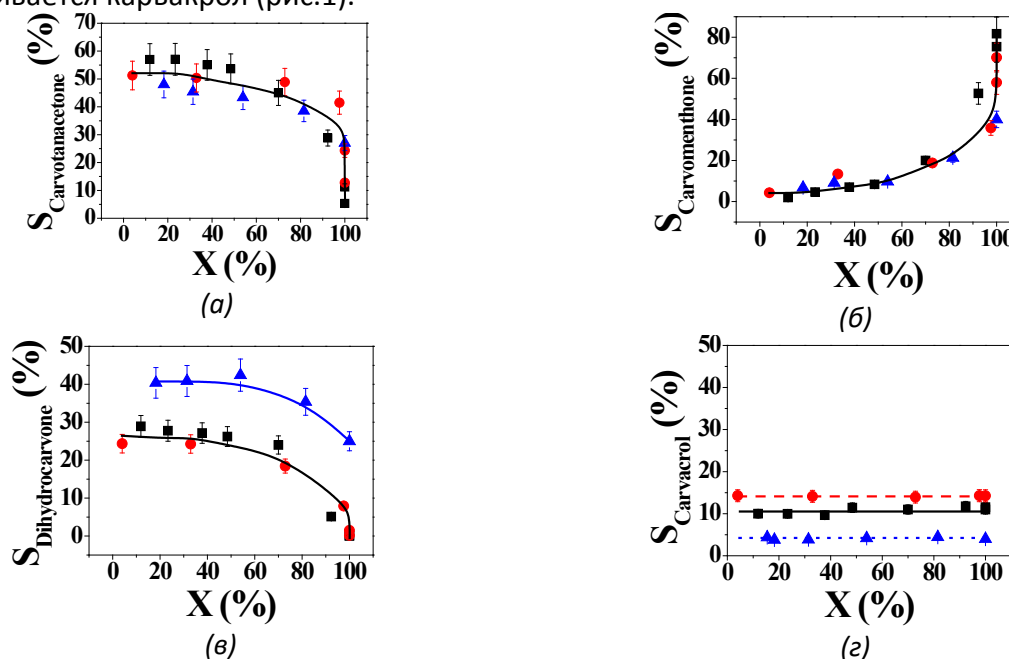


Рис. 1. Изменение селективности S карвотанацетона (а), карвоментона (б), дигидрокарвона (в), карвакрола (г) от конверсии карвона $X_{\text{карвон}}$ в реакционной смеси при $P=20$ атм в среде этанола при различных температурах: ■ – 300К, ● – 323К, ▲ – 273К

В данных условиях селективность по *транс*-дигидрокарвону достигла 42%. Тем не менее, это выше полученных ранее результатов более чем на 25% только при 60% конверсии карвона. Результаты исследования показали, что селективность по *транс*-дигидрокарвону сильно зависит от растворителя и от температуры: в полярных растворителях (в частности, этаноле) образование *транс*-дигидрокарвона при давлении 20 атмосфер и температуре 273К селективность достигала 42%, при атмосферном давлении и 273К – 40%, что говорит о незначительном влиянии давления на селективность. В неполярных растворителях, в которых

растворимость водорода высокая, при повышении температуры селективность реакции по транс-дигидрокарвону достигает 40%, так как преимущественно реакция гидрирования идёт по двойной связи углерод–углерод с образованием карвакрола.

В целом эффект растворителя может быть связан в основном со спецификой взаимодействия растворителя с реагентами и катализаторами. Корреляции растворимости водорода в жидкой фазе и селективностью дигидрокарвона в данной реакции гидрирования карвона не обнаружено. В дальнейшем планируются работы по повышению показателя селективности по транс-дигидрокарвону с одновременным снижением выхода по побочному продукту – карвотанацетону, с применением модифицирующих добавок, а также исследования в других диапазонах температур.

На рис. 2 представлены кинетические кривые реакции жидкофазного гидрирования карвона при 300 К на катализаторе Pd/Al₂O₃. Из экспериментальных данных следует, что карвон быстро расходуется в течение 2 ч с образованием карвотанацетона. Максимальное содержание карвотанацетона на кинетической кривой соответствует времени 2.5 ч, после чего происходит превращение карвотанацетона в другие продукты. Максимальное содержание дигидрокарвона на кинетической кривой также соответствует времени 2.5 ч.

Таким образом, видно, что карвотанацетон и дигидрокарвон являются промежуточными веществами, которые быстро накапливаются вначале реакции, а затем быстро расходуются почти полностью. В то же время, только после накопления значительной концентрации этих веществ начинает расти концентрация карвоментона. Карвон же расходуется равномерно, и его концентрация приближается к нулю в области экстремума концентраций карвотанацетона, дигидрокарвона и области, где концентрация карвакрола выходит на локальное плато.

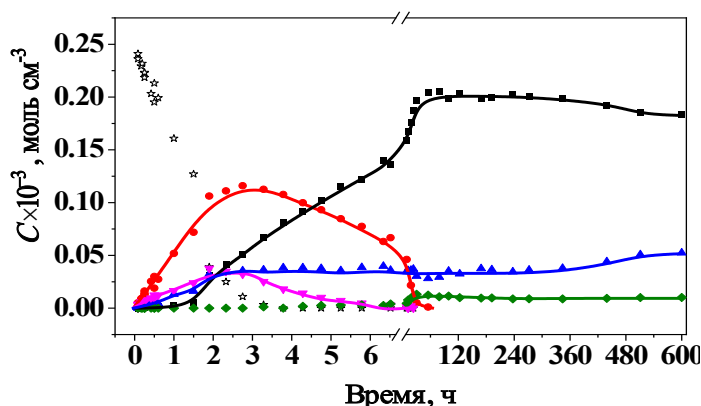


Рис. 2. Зависимость содержания продуктов реакции от времени: ☆ – карвон, ■ – карвоментон, ● – карвотанацетон, ▲ – карвакрол, ▼ – дигидрокарвон, ◆ – карвоментол. Условия реакции: 300 К, этанол, катализатор Pd/Al₂O₃.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда №25-23-20064. Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Литература:

- [1] Fahlbusch K.-G., Hammerschmidt F.-J., Panten J., Pickenhagen W., Schatkowski D., Bauer K., Surburg H. // Flavors and fragrances Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim. 2003. V. 15. P. 73—198.
- [2] Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2012. V. 38. P. 667—688.
- [3] Demidova Yu.S., Suslov E.V., Simakova O.A., Simakova I.L., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu. // Catalysis Today. 2015. V. 241. P. 189—194.
- [4]. Bicas J.L., Dionísio A.P., Pastore G.M. Bio-oxidation of terpenes: an approach for the flavor industry // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 9. P. 4518–4531.
- [5] Milone C., Ingoglia R., Pistone A., Neri G., Frusteri F., Galvano S. // Journal of Catalysis. 2004. V. 222. P. 348–356.

Оптимизация процесса гидроочистки дизельного топлива с целью повышения ресурсоэффективности на основе компьютерного моделирования

Сагитуллин Р.Р.¹, Губайдуллин И.М.²

1 – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

2 – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

sagitullin360@mail.ru

Основным процессом облагораживания дизельной фракции является процесс гидроочистки, в ходе которого происходит удаление серосодержащих соединений и уменьшается содержание полициклических углеводородов. Установки гидроочистки внедрены и эксплуатируются достаточно давно, поэтому технология и режимы процесса отработаны и близки к оптимальным.

Для получения чистого дизельного топлива требуется модернизация традиционного процесса гидрооблагораживания дизельных фракций, которая позволит увеличить срок службы катализатора и повысить степень конверсии сернистых соединений. Особенно важно решить этот вопрос в условиях утяжеления нефтяных фракций, поступающих на нефтеперерабатывающие заводы. Одним из решений является дополнение установки блоком подготовки дизельного топлива перед процессом гидроочистки. Подготовительным процессом может служить окислительное обессеривание, которое позволит снизить содержание серосодержащих, азотсодержащих и полиароматических углеводородов. Наибольшей популярностью в качестве окислительного агента пользуется пероксид водорода, так как он является дешевым, не загрязняющим окружающую среду и коммерчески доступным. Преимуществом данного процесса является отсутствие водорода, мягкий режим, глубокий уровень десульфуризации, высокая коммерческая ценность образующихся сульфоксидов и сульфонов.

Исследования выполнялись в среде программы Aspen HYSYS с параметрами процесса, предложенные в работе [1] (таблица 1). Способ предусматривает двухфазное окисление дистиллята перекисью водорода (30% мас.) в смеси с водным раствором муравьиной кислоты (80% мас.) для превращения тиофеновой серы в соответствующие сульфоны. Выход продуктов окисления составил 95-97% масс.

Таблица 1 – Параметры процесса окисления

Параметр	Значение
Мольное соотношение сера общая S_0 : H_2O_2	1 : 5
Мольное соотношение H_2O_2 : $HCOOH$	3 : 4
Температура, °C	35
Время проведения окисления, ч	0,5-8
Скорость вращения мешалки в реакторе, об/мин	2100
Масса фракции для анализа, г	10

Результаты компьютерного моделирования показали, что для образцов дизельного топлива, с содержанием серы выше 0,200% мас. целесообразно проведение предварительного процесса окислительного обессеривания для снижения себестоимости дизельного топлива. Окислительное обессеривание позволяет в среднем снизить содержание сероорганических соединений на 94,5% мас., соединений азота на 26,1% мас., полиароматических соединений в сырье блока гидроочистки на 16% мас.

Таким образом, дополнение установки блоком подготовки дизельного топлива перед процессом гидроочистки может стать решением проблемы поиска инновационных методов десульфуризации. Данное совершенствование позволяет соблюдать экологические требования к качеству дизельного топлива, является стратегически важным процессом для нефтеперерабатывающей отрасли России, так как не имеет аналогов в мире.

Литература:

[1] Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Росс. Хим. Журнал. – 2008. – Т. LII. – С. 32-40.

Влияние углеродных материалов rGO и g-C₃N₄ на электрокаталитические свойства восстановленного феррита меди

Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А.

*Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
esoboleva-kz@mail.ru*

Ферриты переходных металлов, и, в частности, феррит меди (CuFe₂O₄), представляют значительный интерес как катализаторы благодаря своим магнитным свойствам, электропроводности, химической стабильности, экологичности и способности к многоэлектронному переносу. Ранее проведёнными нами исследованиями было показано, что электрохимическое восстановление феррита меди на медном катоде в щелочной среде сопровождается образованием восстановленных металлов Cu⁰ и Fe⁰, проявляющих электрокаталитические свойства в электрогидрировании органических соединений.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния восстановленного оксида графена (rGO), графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄) и их смеси в соотношении 1:1, введённых в реакционную среду соосаждения нитратных солей меди и железа, на фазовый состав образцов феррита меди, формирующийся в ходе их термической обработки (ТО) при 700°C, и электрокаталитическую активность восстановленных из него металлов меди и железа в электрогидрировании ацетофенона (АФ). Оксид графена был получен модифицированным методом Хаммерса с использованием серной кислоты и перманганата калия, нитрид углерода – термической обработкой дициандиамида в муфельной печи при 550°C в течение 3 часов. Рентгенофазовые анализы (РФА) подтвердили фазовые составы приготовленных углеродных материалов и их соответствие описанным в литературе.

Как показали РФ-анализы, фазовые составы полученных композитов CuFe₂O₄(1)/rGO(1) и CuFe₂O₄(1)/g-C₃N₄(1) после ТО имеют существенные отличия. В составе композита CuFe₂O₄(1)/rGO(1) присутствуют, главным образом, фазы CuFe₂O₄, а также Cu₂O, rGO и восстановленной меди в незначительном количестве. Композит CuFe₂O₄(1)/g-C₃N₄(1) после ТО при 700°C помимо феррита меди, её оксидов (Cu₂O, CuO) и rGO (точнее, N-rGO), содержит металлы Cu и Fe с пиками высокой интенсивности на рентгенограмме этого композита. Очевидно, частичное восстановление катионов меди и железа из феррита меди происходит под действием продуктов термического разложения g-C₃N₄. В составе композита CuFe₂O₄(1)/(rGO+g-C₃N₄)(1) после ТО восстановленные медь и железо отсутствуют.

Термически обработанные образцы феррита меди, приготовленные с применением вышеописанных углеродных материалов (УМ) и обладающие магнитными свойствами, были восстановлены (массой 1 г) в электрохимической ячейке на горизонтально расположенном медном катоде (площадью 0,09 дм²) с внешним магнитом (анод - Pt сетка) в водно-щелочной среде католита при силе тока 2,5 А и температуре 30°C (таблица 1, стадия 1) до установления соотношения объёмов выделяющихся газов V(H₂):V(O₂) = 2:1. В таблице 1 приведены продолжительность этой стадии и объёмы выделившегося кислорода в ходе восстановления катионов металлов. Полученные на первой стадии Fe- и Cu-содержащие композиты были

применены в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании ацетофенона (стадия 2), которое проводилось в водно-спиртово-щелочной среде в аналогичных условиях.

Таблица 1. Электрохимическое восстановление (ЭХВ) образцов феррита меди (II) и электрокаталитическое гидрирование ацетофенона в присутствии Fe-Cu-композитов

Образцы феррита меди	ЭХВ образцов феррита меди (стадия 1)		Электрокаталитическое гидрирование АФ (стадия 2)						
			W, мл	η, %	α, %	Состав экстрактов, %			
	τ, мин	ΔV _{O₂} , мл	H ₂ /мин			МФК	АФ	транс-изомер	цис-изомер
Сu-катод	—	—	5,1	29,0	68,3	6,0	16,0	46,2	13,6
CuFe ₂ O ₄ (m = 1 г)	220	158,2	12,4	72,5	100,0	99,8	0,2	-	-
CuFe ₂ O ₄ (1)/rGO(1)	90	109,2	6,6	39,4	100,0	95,3	4,7	-	-
CuFe ₂ O ₄ (1)/rGO(2)	90	73,8	2,3	13,0	55,0	61,6	26,7	6,5	3,6
CuFe ₂ O ₄ (1)/g-C ₃ N ₄ (1)	50	92,8	11,2	65,0	100,0	99,8	0,2	-	-
CuFe ₂ O ₄ (1)/g-C ₃ N ₄ (2)	50	72,4	2,8	16,1	65,7	69,8	30,2	-	-
CuFe ₂ O ₄ (1)/[rGO + g-C ₃ N ₄](1)	90	98,4	8,1	45,8	97,7	98,8	1,2	-	-

РФ-анализы полученных композитов после электрохимических экспериментов показали, что в образцах феррита меди с rGO и его смесью с g-C₃N₄ имеются восстановленные металлы Cu и Fe, а также остаточные фазы CuFe₂O₄, магнетита и оксида меди (I). В образце CuFe₂O₄(1)/g-C₃N₄(1) присутствуют в основном только Fe и Cu и небольшое количество магнетита, т.е. частичное восстановление металлов в ходе ТО под влиянием g-C₃N₄ способствует уменьшению продолжительности электрохимического восстановления и более полному их содержанию в образующихся Fe-Cu-композитах.

Содержание восстановленных металлов в Fe-Cu-композитах, а также исходно взятые количества УМ оказывают заметное влияние на их каталитическую активность в электрокаталитическом гидрировании АФ (таблица 1, стадия 2). Как видно из приведённых данных, Fe-Cu-композиты-катализаторы, полученные без УМ (но с большей массой исходного феррита меди) и с применением меньшего количества УМ, проявили выраженную электрокаталитическую активность, обеспечивая более высокую скорость гидрирования (W) и степень превращения АФ (α) по сравнению с его электрохимическим восстановлением на неактивированном Cu катоде. Наибольшую каталитическую активность проявил композит, полученный с применением нитрида углерода, очевидно, сильнее взаимодействующий с оксидами металлов в процессе соосаждения, и продукты термического распада которого оказывают большее влияние на формирование металлических фаз, чем в случае композитов с rGO. Как показали хроматографические анализы, без применения катализаторов восстановление АФ сопровождается, в основном, формированием димерных продуктов (таблица 1). Использование полученных Fe-Cu-катализаторов приводит к селективному образованию одного продукта, метилфенилкарбинола (МФК), с высокими выходами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МНВО Республики Казахстан (научная программа № BR24992921).

Окисление лигноцеллюлозной биомассы с использованием катализаторов на угольном носителе

Степачёва А.А., Маркова М.Е., Луговой Ю.В., Сульман М.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
a.a.stepacheva@mail.ru

Лигноцеллюлозная биомасса представляет собой природный возобновляемый ресурс, состоящий преимущественно из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Это один из наиболее перспективных источников для получения биотоплива и ценных химических веществ [1]. В современных условиях особое внимание уделяется разработке эффективных методов переработки данного сырья, среди которых каталитическое окисление является одним из наиболее перспективных.

Процесс каталитического окисления включает взаимодействие лигноцеллюлозной биомассы с окислителем в присутствии катализатора при температурах от 150 до 300 °С. Окисление может проводиться в присутствии газообразного кислорода или при действии неорганических (оксиды хрома, марганца, пероксид водорода, озон) или органических (диметилсульфоксид) окислителей. Ключевым преимуществом данного метода является возможность направленного получения целевых продуктов с высокой селективностью. В качестве катализаторов чаще всего используются металлокомплексные системы на основе переходных металлов, а также цеолиты и оксиды металлов [2, 3].

Основные продукты каталитического окисления включают карбоновые кислоты, кетоны и альдегиды. Особенно ценным является получение фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола, ванилина, сиреневого альдегида и т.д. которые служат промежуточными продуктами для синтеза пластиков, растворителей и фармацевтических препаратов.

Технологические аспекты процесса требуют тщательной оптимизации. Важными параметрами являются температура, давление, время контакта реакционной смеси с катализатором и соотношение реагентов. Особое внимание уделяется выбору растворителя и окислителя, которые должны обеспечивать максимальную активность катализатора при минимальной стоимости процесса.

Перспективы развития технологии связаны с разработкой более эффективных и стабильных катализаторов, а также с интеграцией процесса в существующие производственные линии. Особое внимание уделяется масштабированию лабораторных достижений до промышленных объемов и снижению капитальных затрат на оборудование.

В данной работе исследовано каталитическое окисление основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и лигнина) в присутствии катализаторов на угольном носителе. Носители для катализаторов были получены двумя методами: пиролиза и гидротримальной карбонизацией отходов биомассы (древесной коры). Пиролиз коры проводился при температуре 450 °С в атмосфере азота в течение 90 минут. Гидротримальная карбонизация проводилась при температуре 270 °С в реакторе-автоклаве в течение 2 часов. Нанесение активной фазы проводилось *in-situ* при формировании углей, а также методом

пропитки по влагоемкости. Были синтезированы монометаллические катализаторы, содержащие серебро и медь.

Процесс окисления биополимеров проводился в реакторе-автоклаве в водной среде при температуре 180 °С. В качестве окислителя использовался кислород. В составе реакционной смеси после окисления целлюлозы присутствовали 5-гидроксиметилфурфурол, уксусная кислота, глюконовая и глюкаровая кислоты. При окислении лигнина в продуктах содержались ванилин, ацетованиллон, ацетосирингол, гомованиллиновая кислота, а также гваякол и сирингол.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-79-10096.

Литература:

- [1] Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. P. 5588–5617.
- [2] Das L., Xu S., Shi J. // Frontiers in Energy Research. 2017, 5, 21.
- [3] Niu M., Hou Y., Ren S., Wang W., Zheng Q., Wu W. // Green Chemistry. 2015. 17. 335-342.

Влияние температуры на значение константы адсорбции при кинетическом моделировании реакции гомоконденсации ацетона в изофорон и 3,5-ксиленол

Усманова А.А.¹, Губайдуллин И.М.¹, Коледина К.Ф.¹, Коржова Л.Ф.², Кирсанов В.Ю.¹

1 – Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук»
(ИНК УФИЦ РАН) Уфа, Россия

2 – Акционерное общество «Институт Нефтехимпереработки» (АО «ИНХП»), Уфа, Россия
aasmanova@yandex.ru

Реакция, рассматриваемая в данной работе, является продолжением работы гомоконденсации ацетона [1], но с получением ключевых компонентов изофорона и 3,5-ксиленола. Химическая реакция изучалась в интервале температур 300-450 °С и массовой скорости подачи сырья в диапазоне 0,25-3 ч⁻¹. Химическое превращение разбито на 8 реакций, среди которых 2 обратимые (табл. 1). Гомоконденсация ацетона в изофорон (X₁₀) происходит при температурах до 350 °С. Далее, повышая температуру, происходит формирование 3,5-ксиленола (X₅), за счет усиления реакции ароматизации изофорона и наблюдается образование кокса на поверхности катализатора. В связи с этим для учета в кинетической модели образование кокса была поставлена задача выявления зависимости константы адсорбции от влияния температуры, для использования единого значения на всех интервалах температур.

Таблица 1.

Номер стадии	Стадия
1, 9	$2C_3H_6O (X_1) \leftrightarrow C_6H_{10}O (X_2) + H_2O (X_3)$
2, 10	$C_3H_6O (X_1) + C_6H_{10}O (X_2) \leftrightarrow C_9H_{14}O (X_{10}) + H_2O (X_3)$
3	$C_3H_6O (X_1) + C_6H_{10}O (X_2) \rightarrow C_9H_{12} (X_4) + 2H_2O (X_3)$
4	$C_9H_{14}O (X_{10}) + C_6H_{10}O (X_2) \rightarrow C_{15}H_{20} (X_6) + 2H_2O (X_3)$
5	$C_9H_{14}O (X_{10}) \rightarrow C_8H_{10}O (X_5) + CH_4 (X_8)$
6	$2C_8H_{10}O (X_5) \rightarrow C_9H_{12}O (X_{11}) + C_7H_8O (X_{12})$
7	$C_9H_{14}O (X_{10}) + C_6H_{10}O (X_2) \rightarrow C_{14}H_{18}O (X_{13}) + H_2O (X_3) + CH_4 (X_8)$
8	$2C_6H_{10}O (X_2) \rightarrow C_{10}H_{16} (X_9) + C_2H_4O_2 (X_7)$

На рис. 1 представлены графики расходования (а – ацетон (X₁), б – окись мезитилена (X₂)) и образования (в – вода (X₃), г – триметилбензол = мезитилен + псевдокумол + гемимеллитол (X₄)) ключевых компонентов при температуре 350 °С в соответствии с экспериментальными данными.

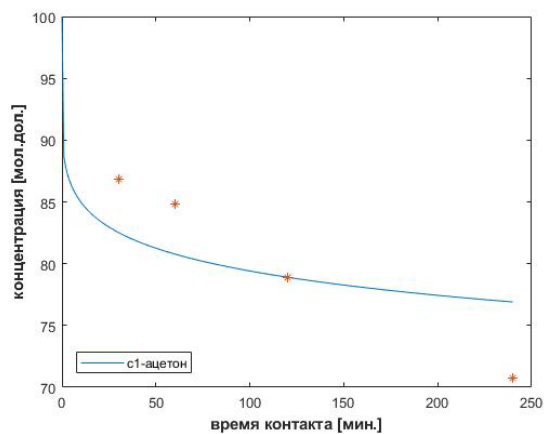
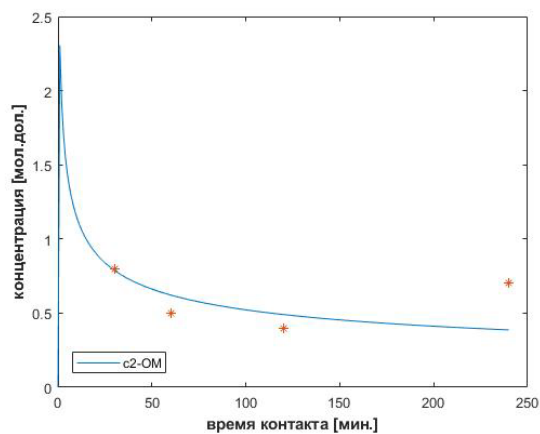
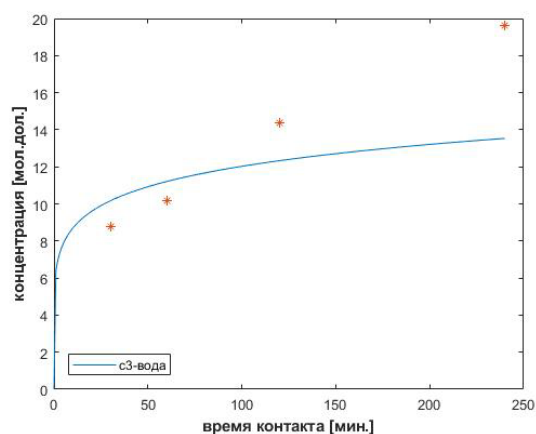
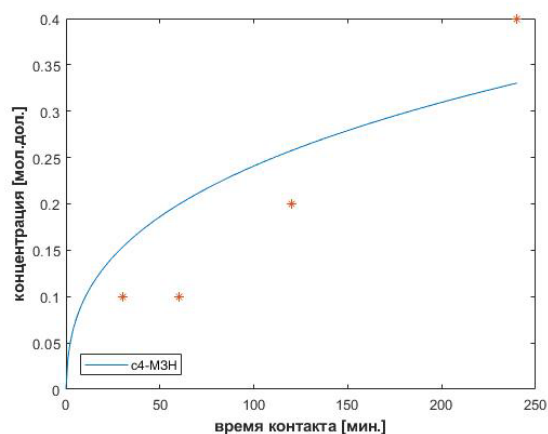
а) – ацетон (X_1)б) – окись мезитилена (X_2)в) - вода (X_3)г) – триметилбезол (X_4)

Рис. 1. Образование и расходование ключевых компонентов

Выявлено, что значение константы адсорбции практически не зависит от температуры. Поэтому моделирование процесса при высоких температурах возможно с найденной константой адсорбции при низкой температуре. Это дает возможность отдельно исследовать взаимосвязь коксообразования на поверхности катализаторе с выходом целевых продуктов.

Благодарности: Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИНК УФИЦ РАН «Компьютерное моделирование химических и химико-технологических процессов: разработка и тестирование новых алгоритмов и программ» (FMRS-2025-0031).

Литература:

[1] V. Yu. Kirsanov, N. G. Grigor'eva, B. I. Kutepov, L. F. Korzhova, S. G. Karchevskii, A. A. Usmanova, K. F. Koledina, I. M. Gubaidullin. A Kinetic Model of Catalytic Homocondensation of Acetone into // Pet. Chem. – 2023. – V. 63. – P. 1311–1321.

Список участников

Ancheyta Jorge

National Polytechnic Institute of Mexico
Mexico City, Mexico
jancheytaj@ipn.mx

Абрамов Егор Сергеевич

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
egorabramow28@gmail.com

Агеев Ярослав Иннокентьевич

Институт химии и химической
технологии СО РАН
Красноярск, Россия
yaruslav37x@gmail.com

Акдавлетов Вадим Рифатович

ООО «РН-кат»
Стерлитамак, Россия
AkdavletovVR@rn-kat.ru

Алексеев Роман Федорович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ralexseev@catalysis.ru

Анаников Валентин Павлович

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

Аникина Анастасия Станиславовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
anikina@catalysis.ru

Анисимова Екатерина Дмитриевна

Сколковский институт науки и технологий
Москва, Россия
Ekaterina.Anisimova@skoltech.ru

Артюкова Светлана Александровна

Сколковский институт науки и технологий
Москва, Россия
svetlana.artiukova@skoltech.ru

Ахундова Конул Мурват

Институт нефтехимических процессов
имени Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
Konul.akhundova83@mail.ru

Бахвалова Елена Сергеевна

Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
bakhvalova.es@mail.ru

Блинов Егор Дмитриевич

Томский государственный университет
Томск, Россия
egir.blinov@gmail.com

Бобаткова Евгения Викторовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
bobatkova@catalysis.ru

Бородаевский Максим Марчеллович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mbm@catalysis.ru

Бухтияров Валерий Иванович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
vib@catalysis.ru

Варыгин Андрей Дмитриевич

Институт неорганической химии СО РАН
Новосибирск, Россия
varygin@niic.nsc.ru

Васильченко Данила Борисович

Институт неорганической химии СО РАН
Новосибирск, Россия
vasilchenko@niic.nsc.ru

Вергун Вадим Вячеславович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
polubrat@mail.ru

Вишневская Ирина Андреевна

ООО "Группа Ай-Эм-Си"
Новосибирск, Россия
via@imc-systems.ru

Вораксо Иван Андреевич

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
vorakso.i.a@muctr.ru

Габриенко Антон Алексеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
gabrienko@catalysis.ru

Гаркуль Арина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
a_garkul@catalysis.ru

Глотов Александр Павлович

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

Гоман Ангелина Рустамовна

Новосибирский государственный технический университет
Новосибирск, Россия
goman.angelina@bk.ru

Горкуша Александр Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
a.gorkusha@g.nsu.ru

Гренев Иван Васильевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
greneviv@gmail.com

Губайдуллин Ирек Марсович

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Уфа, Россия
irekmars@mail.ru

Гусейнова Эльвира Анверовна

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Баку, Азербайджан
elvira_huseynova@mail.ru

Давыдов Владислав Михайлович

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
Самара, Россия
vdavydov937@gmail.com

Дементьев Константин Игоревич

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
kdementev@ips.ac.ru

Дмитриева Вероника Алексеевна

ООО "Группа Ай-Эм-Си"
Москва, Россия
dva@imc-systems.ru

Дубинин Юрий Владимирович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
dubinin@catalysis.ru

Ермаков Егор Сергеевич

ООО Научно-технологический центр «ЭМТИОН»
Москва, Россия
ermakov@mteon.ru

Ермакова Александра Михайловна

Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
ermakova.alexandra.bk@mail.ru

Ефимова Ирина Олеговна

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
irina_olegovna13@mail.ru

Жирнова Анастасия Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
zhirnova@catalysis.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

Засыпалов Глеб Олегович

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
gleb.zasypalov@mail.ru

Захаров Никита Сергеевич

Тульский государственный университет
Тула, Россия
zakharofnikita@gmail.com

Зацепина Любовь Дмитриевна

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
Москва, Россия
zatsepinal.l@gubkin.ru

Зибарева Инна Владимировна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
zibareva@catalysis.ru

Зиганшин Илья Ильнурович

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ
Москва, Россия
ilyaziganshin@gmail.com

Зимонин Дмитрий Валерьевич

Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярск, Россия
zimonind89@mail.ru

Зубавичус Ян Витаутасович

ЦКП «СКИФ» Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Наукоград Кольцово, Россия
yvz@catalysis.ru

Зубков Александр Вадимович

Томский государственный университет
Томск, Россия
zubkov.chem@gmail.com

Иванова Оксана Станиславовна

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярск, Россия
osi@iph.krasn.ru

Исабаева Дильназ Бауыржанқызы

АО «Казахстанско-Британский технический
университет»
Алматы, Казахстан
srbr-anna@mail.ru

Казаков Максим Олегович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kazakov@catalysis.ru

Каманина Ольга Александровна

Тульский государственный университет
Тула, Россия
o.a.kamanina@gmail.com

Кампф Инга Андреевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kampf@catalysis.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

Коваленко Елизавета Николаевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lizavetakovalenko@mail.ru

Коляденков Артём Русланович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
artyom.kolyadenkov@gmail.com

Кононенко Елизавета Сергеевна

Международный томографический центр СО РАН
Новосибирск, Россия
elizaveta.kononenko@tomo.nsc.ru

Королькова Наталья Анатольевна

МИРЭА - Российский технологический университет
Москва, Россия
korolkova@mirea.ru

Красноборо́дько Сергей Юрьевич

ООО Научно-технологический центр «ЭМТИОН»
Москва, Россия
krasnoborodko@mteon.ru

Кремнева Анна Михайловна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
kremneva@catalysis.ru

Кривоногов Артем Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
akriv@catalysis.ru

Кузнецов Тимофей Андреевич

Томский государственный университет
Томск, Россия
tim.o.fey@mail.ru

Кузнецова Александра Денисовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
a.kuznetsova1@g.nsu.ru

Кунарёва Анастасия Андреевна

Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
ankunareva@mail.ru

Лаврентьев Владимир Александрович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
lavrentev@ips.ac.ru

Лашинская Зоя Николаевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lashchinskaya@catalysis.ru

Лобанова Валерия Владимировна

Томский государственный университет
Томск, Россия
vallobanova.tsu@mail.ru

Логунова Светлана Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
logunova@catalysis.ru

Ломакина Виктория Александровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
v.lomakina@g.nsu.ru

Лопатин Максим Юрьевич

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
maximlopatin@mail.ru

Лукоянов Иван Андреевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lukoyanov@catalysis.ru

Львова Екатерина Сергеевна

Томский государственный университет
Томск, Россия
lvovaa2014@gmail.com

Люлюкин Арсений Павлович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lyulyukin2@catalysis.ru

Люлюкин Михаил Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
lyulyukin@catalysis.ru

Мамедова Малахат Таги

Институт нефтехимических процессов
имени Ю. Г. Мамадалиева НАН Азербайджана
Баку, Азербайджан
memmedova-melahet@mail.ru

Манаенков Олег Викторович

Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
ovman@yandex.ru

Маркелова Алина Вячеславовна

Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Омск, Россия
alyacorny@gmail.com

Мартыанов Олег Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
oleg@catalysis.ru

Минжуй Ван

Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
m.van1@g.nsu.ru

Мишаков Илья Владимирович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mishakov@catalysis.ru

Морилов Денис Петрович

Томский государственный университет
Томск, Россия
ejsinov@mail.ru

Муртазалиева Анна Музапаровна

Томский государственный университет
Томск, Россия
murtazalieva.anka@yandex.ru

Нашивочников Александр Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
mataiassaiatam17@gmail.com

Осадчая Татьяна Юрьевна

Ивановский государственный химико-
технологический университет
Иваново, Россия
osadchayatyu@gmail.com

Палатов Эльдар Рустемович

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Уфа, Россия
kanohi@mail.ru

Парахин Олег Афанасьевич

ООО «НПК «СИНТЕЗ»
Барнаул, Россия
office@cintez.org

Передистов Евгений Юрьевич

Санкт-Петербургский государственный университет
телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича
Санкт-Петербург, Россия
peredistov.eu@sut.ru

Печенкин Алексей Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
pechenkin@catalysis.ru

Понизовная Диана Алексеевна

Томский государственный университет
Томск, Россия
dianakirmas@gmail.com

Потёмкин Дмитрий Игоревич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
potema@catalysis.ru

Потылицына Арина Романовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
arina231299@mail.ru

Пшеницын Михаил Борисович

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
pshenmichail@gmail.com

Радина Александра Денисовна

Сколковский институт науки и технологий
Москва, Россия
Aleksandra.Radina@skoltech.ru

Рыхлицкая Елизавета Алексеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
e.rykhitskaya@g.nsu.ru

Сагитуллин Ринат Рауфович

Уфимский государственный нефтяной технический
университет
Уфа, Россия
sagitullin360@mail.ru

Сайгареев Руслан Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
r.saigareev@g.nsu.ru

Саланов Алексей Николаевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
salanov@catalysis.ru

Селиванова Александра Васильевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
avselivanova@catalysis.ru

Сидоренко Анна Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sidorenko@catalysis.ru

Соболева Елена Анатольевна

ТОО "Институт органического синтеза
и углехимии РК"
Караганда, Казахстан
esoboleva-kz@mail.ru

Соколовский Павел Викторович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
carbsorb@gmail.com

Степачёва Антонина Анатольевна

Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
a.a.stepacheva@mail.ru

Суворова Марина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
suvorova@catalysis.ru

Сумина Анастасия Андреевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
sumina@catalysis.ru

Татарина Татьяна Владимировна

Томский научный центр СО РАН
Томск, Россия
tanya123456780tatarinova@yandex.ru

Тимофеев Константин Леонидович

Томский государственный университет
Томск, Россия
kvintkl@gmail.com

Урлуков Артём Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
aurlukov@mail.ru

Усманова Арина Александровна

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Уфа, Россия
aausmanova@yandex.ru

Утьева Екатерина Олеговна

Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
e.uteva@g.nsu.ru

Утьева Светлана Олеговна

Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
s.uteva@g.nsu.ru

Фазлиев Тимур Рафаэльевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ftr@catalysis.ru

Ханна Семон Амгад Рефаат

Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
S.khanna@g.nsu.ru

Харина София Николаевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
skharina@catalysis.ru

Хашпер Анна Леонидовна

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Уфа, Россия
anna.khashper@gmail.com

Хашпер Белла Леонидовна

Уфимский университет науки и технологий
Уфа, Россия
bellakhashper@gmail.com

Черпакова Анастасия Вадимовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
ache@catalysis.ru

Четкова Анна Георгиевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
a.chetkova@g.nsu.ru

Чижикова Анастасия Сергеевна

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург, Россия
chizhikova@mail.ioffe.ru

Шарвадзе Елена Георгиевна

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия
lena_sharvadze@mail.ru

Шивцов Данил Михайлович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск, Россия
danil@catalysis.ru

Юнусова Аниса Рафиковна

АО «СКТБ «Катализатор»
Новосибирск, Россия
yunusova@catalyst.su

Содержание

Пленарные лекции	5
ПЛ-1	
Зубавичус Я.В.	
Синхротронные исследования катализаторов: новые возможности ЦКП «СКИФ»	7
ПЛ-2	
Загоруйко А.Н.	
Динамический катализ: целенаправленное создание нестационарных условий в каталитических системах как основа новых технологий	8
ПЛ-3	
Люлюкин М.Н.	
Дизайн эффективных фотокатализаторов окисления ароматических соединений под действием видимого света на основе TiO_2	10
ПЛ-4	
Анаников В.П.	
Одноатомные и наноразмерные каталитические системы для органического синтеза	11
ПЛ-5	
<u>Передистов Е.Ю.</u> , Буснюк А.О., Кузенов С.Р., Лившиц А.И.	
Мембранные технологии выделения водорода	12
ПЛ-6	
Мишаков И.В.	
Катализаторы пиролиза углеводородов и хлорорганических отходов для получения углеродных нановолокон и композитов	14
ПЛ-7	
<u>Васильченко Д.Б.</u> , Ткаченко П.А.	
Возможности применения оксоанионных комплексов платины для приготовления гетерогенных катализаторов	15
ПЛ-8	
<u>Дементьев К.И.</u> , Атласов В.Р., Максимов А.Л.	
Подходы к созданию каталитических систем для селективной деполимеризации отходов полимеров	16
ПЛ-9	
Готов А.П.	
Дизайн наноструктурированных катализаторов на основе природных и синтетических алюмосиликатов	18
ПЛ-10	
Ancheyta J.	
From the refinery to the oil reservoir: Application to in-situ upgrading of heavy crude oils	20
ПЛ-11	
Климов О.В.	
Разработка отечественных катализаторов вакуумного дегидрирования н-бутана	21

Устные доклады	23
Секция I: Механизмы и кинетика каталитических реакций	25
УД-I-1	
<u>Гаркуль А.С., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А.</u> Исследование кинетики сополимеризации пропилена и этилена на титан-магние- катализаторах различного состава и морфологии	25
УД-I-2	
<u>Зимонин Д.В., Кузин Н.Д., Остапенко И.А., Чудин О.С., Верпекин В.В., Бурмакина Г.В.</u> Пинцерные ^{Ph}РОСО^{Ph} комплексы никеля(II) и платины(II) в электрокатали- тических реакциях восстановления протонов до водорода и гидрирования левулиновой кислоты	26
УД-I-3	
<u>Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Метальникова В.М., Водянкина О.В.</u> Закономерности протекания аэробного окисления 5-гидроксиметилфурфурола на биметаллических AuPd/CeZrO_x катализаторах	28
УД-I-4	
<u>Урлуков А.С., Усков С.И., Потемкин Д.И., Хашпер А.Л., Губайдуллин И.М.</u> Исследование кинетических особенностей и математическое моделирование процесса низкотемпературной паровой конверсии углеводов на родий-содержащих катализаторах	30
Секция II: Исследование катализаторов на атомно-молекулярном уровне.....	32
УД-II-1	
<u>Горкуша А.С., Иванова Ю.А., Герасимов Е.Ю., Исупова Л.А., Цыбуля С.В.</u> Структуры Раддлесли-Поппера Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1} – планарные дефекты и их влияние на каталитическую активность в реакции окислительной конденсации метана.....	32
УД-II-2	
<u>Кремнева А.М., Яшник С.А., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Каичев В.В.</u> Промотирующий эффект оксида вольфрама в реакции селективного каталитического восстановления NO аммиаком на нанесенных ванадий-титановых катализаторах	34
УД-II-3	
<u>Жирнова А.С., Смаль Е.А., Федорова В.Е., Симонов М.Н., Герасимов Е.Ю.</u> Исследование влияния структуры твердых растворов LaMn_{0.5}Fe_{0.5+x}O_{3±δ} на каталитическую активность в реакции полного окисления метана	36
УД-II-4	
<u>Мориллов Д.П., Тимофеев К.Л., Ларичев Ю.В., Харламова Т.С.</u> Исследование каталитических свойств и стабильности моно- и биметаллических катализаторов 100-хPdxCu@UiO-66-NH₂ селективного восстановления 5-гидроксиметилфурфурола	37
УД-II-5	
<u>Радина А.Д., Квашнин А.Г.</u> Исследование адсорбционных и каталитических свойств высших боридов хрома и молибдена методами компьютерного моделирования.....	39

УД-II-6

Селиванова А.В., Сараев А.А., Каичев В.В., Бухтияров В.И.

In situ исследование селективного окисления метанола в формальдегид на серебре методами РФЭС и РМ-IRRAS 41

УД-II-7

Четкова А.Г., Трухан С.Н., Мартыанов О.Н.

Исследование адсорбции тетрафенилпорфирина ванадила на поверхности γ -, η -, χ - Al_2O_3 методом ЭПР..... 43

Секция III: Приготовление катализаторов45

УД-III-1

Варыгин А.Д., Шивцов Д.М., Веселов Г.Б., Шубин Ю.В.

Высокодисперсные пористые сплавы кобальта как предшественники иерархических биметаллических катализаторов Co-M@УНВ..... 45

УД-III-2

Зацепина Л.Д., Рубцова М.И., Глотов А.П.

Pt-катализатор на основе иерархического силикоалюмофосфата SAPO-31 для гидроизодепарафинизации дизельного топлива 47

УД-III-3

Каманина О.А., Рыбочкин П.В., Соромотин В.Н.

Влияние способа хранения микроорганизмов *Paraccocus yeei* на процесс формирования каталитически активных наноразмерных форм палладия в реакции кросс-сочетания..... 49

УД-III-4

Кузнецов Т.А., Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.

Биметаллические Ag-Pt/ FeO_x катализаторы восстановления 4-нитрофенола..... 51

УД-III-5

Люлюкин А.П., Дубинин Ю.В., Яковлев В.А.

Сравнение механических, структурных и текстурных характеристик сферических носителей на основе γ - Al_2O_3 , модифицированных MgO и CaO 53

УД-III-6

Маркелова А.В., Непомнящий А.А., Булчевская Л.А., Лавренев А.В.

Селективная гидродеоксигенация стеариновой кислоты на смешанных оксидах CoMgAlO_x 54

УД-III-7

Нашивочников А.А., Костюков А.И., Зайцева Н.А., Снытников В.Н.

Применение метода лазерного испарения для дизайна высокодефектных катализаторов дегидрирования алканов на примере ZrO_2 56

УД-III-8

Утьева С.О., Бухтиярова М.В., Нуждин А.Л., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Бухтиярова Г.А.

Гидрирование нитроароматических соединений на Ni-содержащих катализаторах 58

Секция IV: Катализ для газо- и нефтехимии, тонкого органического синтеза 60

УД-IV-1

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

Исследование влияния температуры на процесс улавливания примесного кислорода из газовых углеводородных смесей с помощью сорбентов состава M/Al_2O_3 ($M = Ni, Cu$) 60

УД-IV-2

Засыпалов Г.О., Климовский В.А., Абрамов Е.С., Юркин Е.П., Готов А.П.

Гидродеоксигенация компонентов бионефти в присутствии микро-мезопористых цеолитсодержащих катализаторов 62

УД-IV-3

Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Юркин Е.П., Готов А.П.

Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41 и нанотрубок галлуазита для селективного гидрирования бензола в бензине риформинга 64

УД-IV-4

Kononenko E.S., Skovpin I.V., Burueva D.B., Kovtunova L.M., Rogozhnikov V.N., Gerasimov E.Yu., Koptug I.V.

High-resolution operando chemical shift imaging of gas-phase hydrogenation enabled by NMR-compatible alumina catalyst supports 66

УД-IV-5

Кунарёва А.А., Бахвалова Е.С., Быков А.В., Сидоров А.И., Никошвили Л.Ж.

Селективное гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на аморфные пористые ароматические полимеры 68

Секция V: Катализ для энергоэффективных процессов, фото- и электрокатализ 69

УД-V-1

Алексеев Р.Ф.

Исследование активности фотокатализаторов Ti_3C_2/TiO_2 в процессе восстановления CO_2 под действием видимого света при варьировании донора электронов 69

УД-V-2

Фазлиев Т.Р., Польских Д.А., Бухтияров А.В., Селищев Д.С.

Синтез и исследование катализаторов на основе TiO_2 и $BiVO_4$ для фотокаталитического получения пероксида водорода 71

УД-V-3

Харина С.Н., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А.

Активация $g-C_3N_4$ для фотокаталитического выделения H_2 и восстановления CO_2 73

Секция VI: Катализ для защиты окружающей среды 75

УД-VI-1

Блинов Е.Д., Никитина П.Н., Ежов Д.М., Водянкина О.В.

Ir-содержащие катализаторы на основе OMS-2 для процесса SCR- CO 75

УД-VI-2

Лобанова В.В., Мамонтов Г.В.

Разработка композитных систем на основе металлоорганического координационного полимера UiO-66 для решения экологических задач 77

УД-VI-3

Шивцов Д.М., Афонникова С.Д., Веселов Г.Б., Аюпов А.Б., Шелепова Е.В., Бауман Ю.И., Мишаков И.В.

Подбор оптимальных параметров механохимического синтеза катализатора пиролиза метана NiO-CuO/Al(OH)₃ 79

Спонсорские доклады 81

СП-1

Дмитриева В.А.

Использование оборудования IMC ProSurf для разработки и производства катализаторов 81

Стендовые доклады 83

ИНФО-1

Зибарева И.В., Альперин Б.Л.

Международная школа-конференция «Каталитический дизайн»: библиометрический анализ 85

Секция I: Механизмы и кинетика каталитических реакций 87

СД-I-1

Вораксо И.А., Дубров Н.А., Шарвадзе Е.Г., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Кинетика и термодинамика реакции изотопного обмена между хлороформом и водой 87

СД-I-2

Ефимова И.О., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

Кинетика реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой на катализаторах на основе оксидов переходных металлов 89

СД-I-3

Зиганшин И.И., Лопаев Д.В., Рахимов А.Т.

Элементарные химические реакции при атомно-слоевом травлении SiO₂ в плазме фторсодержащих газов 91

СД-I-4

Кампф И.А., Лашинская З.Н., Габриенко А.А., Степанов А.Г.

Взаимодействие C₂-C₄ алкенов с медьсодержащими центрами в цеолите Cu/H-ZSM-5 93

СД-I-5

Коляденков А.Р., Пичугина Д.А., Марков П.В., Стахеев А.Ю.

Квантово-химическое моделирование четырёхатомных кластеров PdAg и PdIn: структура и способность к активации водорода 95

СД-I-6

Лаврентьев В.А., Самойлов В.О., Порукова Ю.И., Борисов Р.С., Максимов А.Л.

Исследование маршрутов гидрокаталитического превращения глицерина в присутствии бифункциональных катализаторов 97

СД-I-7

Пшеницын М.Б., Боева О.А.

Определение механизма орто-пара конверсии протия на наночастицах металлов 1Б группы с использованием реакции дейтеро-водородного обмена 99

СД-I-8

Хашпер Б.Л., Юнусова Д.С., Гиззатова Э.Р.

Исследование влияния собственных значений матрицы скоростей на процесс каталитической полимеризации..... 101

Секция II: Исследование катализаторов на атомно-молекулярном уровне 103

СД-II-1

Артюкова С.А., Левченко С.В.

Предсказание электронных свойств оксидов переходных металлов с помощью псевдо-гибридного функционала электронной плотности ACBN0 в программном пакете FHI-aims 103

СД-II-2

Жирнова А.С., Саланов А.Н.

Коррозия поликристаллических Rh(poly) и Pd(poly) в атмосфере O₂ и в процессе высокотемпературного окисления аммиака воздухом при T = 1133 К 105

Секция III: Приготовление катализаторов 107

СД-III-1

Агеев Я.И., Микова Н.М., Иванов И.П., Жижаев А.М., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н.

Приготовление углеродных подложек катализаторов путем химической активации гидроуглей, полученных из древесины осины 107

СД-III-2

Кифятов В.Р., Зайнуллин Р.З., Губайдуллин И.М.

Подготовка каталитической системы процесса гидроочистки дизельного топлива с использованием информационно вычислительной аналитической системы компоновки реактора 109

СД-III-3

Зубков А.В., Бугрова Т.А., Евдокимова Е.В., Мамонтов Г.В.

Дегидрирование пропана на Pt-Ga₂O₃ катализаторах, нанесённых на высокопористый оксид кремния MCM-41 111

СД-III-4

Коваленко Е.Н., Матус Е.В., Сухова О.Б., Яшник С.А., Стонкус О.А., Капишников А.В., Хайрулин С.Р.

Синтез и исследование катализаторов M_{0.2}Ni_{0.8}O_y/Al₂O₃ (M = Ce, La, Mg, Zr, Al) для три-риформинга метана..... 113

СД-III-5

Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А., Морозов И.В., Фёдорова Ю.Е., Еремеев Н.Ф., Ларина Т.В., Маслаков К.И., Капустин Г.И., Кнотько А.В., Казаков С.М., Шаталова Т.Б., Беззубов С.И., Колесник И.В., Тедеева М.А., Садыков В.А.

Синтез материалов на основе силиката лантана со структурой апатита для каталитических применений и изучение их свойств..... 115

СД-III-6

Родикова Ю.А., Минжуй В.

Приготовление ванадийсодержащих гетерополисоединений для каталитических приложений и защиты окружающей среды 117

СД-III-7

Ковязин П.В., Палатов Э.Р., Халилов Л.М., Парфенова Л.В.

Синтез наночастиц золота под действием алюминийорганических соединений и третичных тиолов..... 119

СД-III-8

Рыхлицкая Е.А., Люлюкин А.П., Дубинин Ю.В., Яковлев В.А.

Исследование влияния СаО на прочностные свойства сферических алюмооксидных носителей катализаторов для кипящего слоя..... 121

СД-III-9

Сайгареев Р.А., Афонникова С.Д., Шивцов Д.М., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Мишаков И.В.

Разложение метана на массивных Ni-Cu катализаторах: приготовление и изучение активности сплавов..... 122

СД-III-10

Сүмина А.А., Селищева С.А., Яковлев В.А.

Исследование NiCu- и CoCu-содержащих катализаторов для процесса гидроконверсии фурфурола в ценные химические соединения 124

СД-III-11

Утьева Е.О., Веселов Г.Б., Стояновский В.О.

Синтез κ -Ce₂Zr₂O₈ на основе структуры пирохлора в условиях углеродного нанореактора..... 126

Секция IV: Катализ для газо- и нефтехимии, тонкого органического синтеза 128

СД-IV-1

Абрамов Е.С., Засыпалов Г.О., Екименков Д.В., Глотов А.П.

Pt-Pd-катализаторы на основе наноструктурированных оксидов кремния семейства M41S и алюмосиликатов Al-M41S для гидрирования нафталина и 1-метилнафталина..... 128

СД-IV-2

Чижикова А.С., Матвеева А.Н., Еникеева М.О., Бельская Н.А., Стовяга Е.Ю., Трофимук А.Д., Алексенский А.Е., Попков В.И., Вуль А.Я.

Каталитическая активность детонационных наноалмазов в конверсии н-гексана 130

Секция V: Катализ для энергоэффективных процессов, фото- и электрокатализ	132
СД-V-1	
<u>Гоман А.Р., Панченко В.Н.</u>	
Применение СВЧ-излучения для синтеза золькетала из глицерина и ацетона в присутствии кислотно-модифицированной глины	132
СД-V-2	
<u>Захаров Н.С., Оськин П.В.</u>	
Квантово-химическое моделирование процесса получения композитного материала на основе графена и поли-(метиленового голубого)	134
СД-V-3	
<u>Ломакина В.А., Журенок А.В., Марковская Д.В., Козлова Е.А.</u>	
Использование гетероструктур на основе GO и rGO для создания эффективных фотоэлектродов	136
СД-V-4	
<u>Черпакова А.В., Грекова А.Д., Гордеева Л.Г.</u>	
Композиты на основе неорганических солей для систем адсорбционного охлаждения фотоэлектрических панелей и извлечения атмосферной влаги	138
Секция VI: Катализ для защиты окружающей среды.....	140
СД-VI-1	
<u>Светлицкий Е.С., Иванова О.С., Эдельман И.С., Соколов А.Э., Сухачев А.Л., Попова А.А., Thakur A., Thakur P.</u>	
Фотокаталитическая активность наночастиц магний-кобальтового феррита для деградации органических красителей.....	140
СД-VI-2	
<u>Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Панченко В.Н., Калашникова Г.О.</u>	
Влияние межслоевого катиона в структуре титаносиликата АМ-4 на каталитические свойства в синтезе 1-метокси-2-пропанола из метанола и пропиленоксида	142
СД-VI-3	
<u>Львова Е.С., Лобода Е.М., Реутова О.А., Водянкина О.В.</u>	
Си-содержащие катализаторы для удаления NO_x из окружающей среды.....	144
СД-VI-4	
<u>Муртазалиева А.М., Грабченко М.В., Салаев М.А.</u>	
Влияние метода приготовления нанесенных Ag-Cu/CeSnZrO_x катализаторов на их свойства и каталитическую активность в процессах окисления СО и сажи	146
СД-VI-5	
<u>Понизовная Д.А., Савельева А.С., Мамонтов Г.В.</u>	
Восстановление 4-нитрофенола на Pt-содержащих катализаторах, нанесенных на смешанные CeO₂-Fe₂O₃ носители	148

СД-VI-6

Потылицына А.Р., Бауман Ю.И., Руднева Ю.В., Попов А.А., Шубин Ю.В.,
Ведягин А.А., Мишаков И.В.

Переработка трихлорэтилена на самоорганизующихся Ni-M (M = Mo, W, Pd) катализаторах в углеродные нановолокна различной морфологии..... 150

СД-VI-7

Крюкова О.Г., Татаринова Т.В., Акулинкин А.А., Вашуркин П.Е.

Железокерамический композит на основе нитрида кремния для эффективного удаления метиленового синего..... 152

Заочные доклады..... 155

ЗД-1

Анисимова Е.Д., Левченко С.В.

Вычислительное исследование атомной структуры, электронных свойств и адсорбции на поверхности $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ для каталитических применений..... 157

ЗД-2

Ахундова К.М., Юнусов С.Г., Ибрагимова М.Дж., Заманова Л.С., Ибрагимова З.М.,
Алескерова С.М.

Исследование процесса синтеза катализатора полимеризации олефинов на основе алюминия и 1-хлорбутана..... 159

ЗД-3

Бахвалова Е.С., Лебедев В.В., Никошвили Л.Ж.

Возможность применения безлигандных полимерных Pd-содержащих каталитических систем в тандемных процессах..... 161

ЗД-4

Вергун В.В., Медведева Т.Б., Тимофеева М.Н.

Синтез 5-гидроксиметилфурфурола в присутствии микромезопористых металл-органических каркасов UiO-66..... 162

ЗД-5

Власова Е.А., Кульберг И.С., Муратов А.Н., Грейш А.А., Медведев А.А., Соколовский П.В.

Каталитический пиролиз биомасс с использованием катализаторов на основе металлов Fe, Co, Ni..... 164

ЗД-6

Гусейнова Э.А., Зейналов Э.Т.

Принцип осуществления каталитического оксикрекинга вакуумного газойля..... 166

ЗД-7

Давыдов В.М., Шафигулин Р.В., Виноградов К.Ю., Токранова Е.О., Буланова А.В.

Катализатор электрохимического окисления водорода..... 168

ЗД-8

Ермакова А.М., Сухарина Г.Б., Гладченко-Джевелекис Я.Н., Корсун А.Е., Чекалина Е.В.,
Лысенко Е.Е., Шеметова Э.И., Мищенко В.В., Авакян Л.А., Бугаев Л.А.

Структура активных центров цеолитов типа морденит на различных этапах каталитического цикла..... 170

ЗД-9

Исабаева Д.Б., Серебрянская А.П., Кадирбеков К.А.

Изобутил-трет-бутиловый эфир как эффективный и экологически безопасный вид присадки .. 171

ЗД-10

Королькова Н.А.

Математическое моделирование проточного реактора для реакции димеризации 173

ЗД-11

Mammedova M.T., Abasov S.I., Isayeva Y.S., Iskanderova A.A., Imanova A.A., Zarbaliyev R.R., Yusifov Y.H., Suleymanova T.I.

Dynamic scheme of isomerization-disproportionation conversion of a mixture of gaseous C₄- and liquid n-C₆₊ alkanes over sulfated zirconium dioxide catalyst 175

ЗД-12

Гаврилова Е.П., Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Твёрдый кислотный полимерный катализатор для синтеза левулиновой кислоты из углеводных субстратов 177

ЗД-13

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.

Селективное гидрирование карбона на 1%Pd/Al₂O₃ в мягких условиях реакции. 179

ЗД-14

Сагитуллин Р.Р., Губайдуллин И.М.

Оптимизация процесса гидроочистки дизельного топлива с целью повышения ресурсоэффективности на основе компьютерного моделирования. 181

ЗД-15

Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А.

Влияние углеродных материалов rGO и g-C₃N₄ на электрокаталитические свойства восстановленного феррита меди. 183

ЗД-16

Степачёва А.А., Маркова М.Е., Луговой Ю.В., Сульман М.Г.

Окисление лигноцеллюлозной биомассы с использованием катализаторов на угольном носителе 185

ЗД-17

Усманова А.А., Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Коржова Л.Ф., Кирсанов В.Ю.

Влияние температуры на значение константы адсорбции при кинетическом моделировании реакции гомоконденсации ацетона в изофорон и 3,5-ксиленол 187

Список участников 189

Содержание 195

Рекламные страницы 205

Рекламные страницы

Sundy

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ

АНАЛИЗ РУД,
ОРГАНИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ,
МЕТАЛЛОВ
И СПЛАВОВ



ПРОБОПОДГОТОВКА,
ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ И ДЕЛЕНИЕ
ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ



ТЕРМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ
УГЛЯ И КОКСА



Поставка
аналитического
оборудования
для промышленности
и научных
исследований

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ТЕПЛОТВОРНОЙ
СПОСОБНОСТИ
МАТЕРИАЛОВ



АНАЛИЗ
ФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ
УГЛЯ
И КОКСА



МАКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
УГЛЕРОДА, АЗОТА, ВОДОРОДА И СЕРЫ



ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ
И ИСКУССТВЕННЫХ
ОБЪЕКТОВ



www.imc-systems.ru

МОСКВА

ул. Строителей, д. 8,
корпус 1
+7 (495) 374-04-01
sales@imc-systems.ru

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

ул. Ефимова, 4А,
литера А, офис 735А
+7 (812) 200-41-43
sales@imc-systems.ru

ЕКАТЕРИНБУРГ

ул. Толмачева, д. 11
офис 401
+7 (343) 288-07-68
sales@imc-systems.ru

НОВОСИБИРСК

ул. Зеленая горка, д. 1
офис 332
+7 (383) 210-69-99
sales@imc-systems.ru

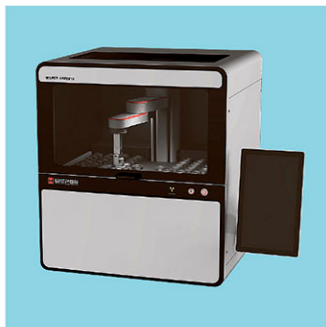
Элементный
и изотопный анализ



Пробоподготовка для
элементного анализа



Рентгенофлуорес-
центный анализ



Анализ масел и
технических жидкостей



Анализ физических
свойств материалов



Анализ углерода, серы,
водорода, азота



Анализ твердого
и жидкого топлива



Пробоподготовка для
твердых материалов



Хроматографический
метод анализа



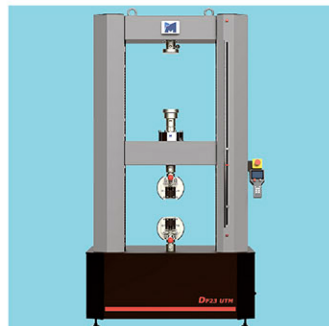
Метод молекулярной
спектрометрии



Электронная
микроскопия



Испытание свойств
материалов



Мониторинг
атмосферного воздуха



Анализ природного
газа



Контроль качества
воды



Контроль промышлен-
ных выбросов



«Группа Ай-Эм-Си»

imc-systems.ru

МОСКВА

ул. Строителей, д. 8,
корпус 1
+7 (495) 374-04-01
sales@imc-systems.ru

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

ул. Ефимова, 4А,
литера А, офис 735А
+7 (812) 200-41-43
sales@imc-systems.ru

ЕКАТЕРИНБУРГ

ул. Толмачева, д. 11
офис 401
+7 (343) 288-07-68
sales@imc-systems.ru

НОВОСИБИРСК

ул. Зеленая горка, д. 1
офис 332
+7 (383) 210-69-99
sales@imc-systems.ru



О компании: ЭМТИОН – это российская инновационная компания, специализирующаяся на производстве и поставках аналитического и технологического оборудования. Ведущие специалисты компании имеют 15-летний опыт работы в области приборостроения. ЭМТИОН предлагает Заказчикам как отдельные решения, так и комплексное оснащение лабораторий, начиная с этапов проработки концепции и предпроектных работ и заканчивая вводом оборудования в эксплуатацию. Опытные инженеры осуществляют сервис в течении всего срока эксплуатации Оборудования.

Рентгеновская дифрактометрия



- Порошковые и монокристалльные дифрактометры
- Высокопроизводительные детекторы Mythen
- Вращение образца 360°
- Автосменщик до 12 образцов
- Высокоточный гониометр
- Угловой диапазон сканирования -110°/161°
- Минимальный шаг сканирования 0,0001°
- Температурный диапазон от -196°C до 1600°C
- База данных спектров, программа обработки

Атомно-силовая микроскопия



- Поддержка всех существующих АСМ методик
- Прыжковая микроскопия для количественного нано-механического анализа
- Измерение линейной ВАХ в диапазоне токов от 50пА до 100мкА
- Диапазон сканирования 100x100x10мкм
- Разрешение по оси Z – 0,05 нм
- Опции нагрева, охлаждения, измерения в жидкости, в вакууме, в магнитном поле и др.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



- Полусферический энергетический анализатор с радиусом 150мм, диапазон кинетической энергии 0,5 ~ 1500 эВ
- Рентгеновский источник с двойным анодом (Al, Mg), мощность 400 Вт
- Аргоновая пушка, диапазон энергий 200 ~ 5000 эВ
- Система нейтрализации электростатического заряда, диапазон энергий 0-500 эВ
- Источник УФ-излучения, разрешение 1мэВ
- Источник электронов для ОЖЭ-спектроскопии
- Четырех-осевой столик образцов

Растровая электронная микроскопия



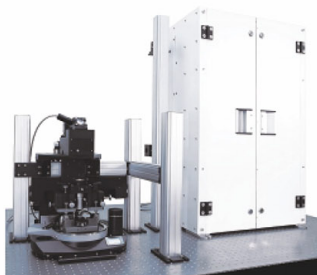
- Модели с термоэмиссионными катодами и катодами типа Шоттки
- Энергия электронного луча от 20эВ до 30кэВ
- Увеличение до 2 500 000х
- Разрешение во вторичных электронах 0,9 нм
- Моторизованный по 5 осям предметный стол
- Опции низкого вакуума и малых ускоряющих напряжений
- Двухколонная FIB-SEM конфигурация (диаметр ионного луча 2,5нм)
- Опция газовых инжекторов для осаждения
- Опция электронно-лучевой литографии
- Энергодисперсионный микроанализ (EDS), анализ дифракции отраженных электронов (EBSD) и др.

КР (Рамановская) спектроскопия и микроскопия



- До 5ти автоматически выбираемых лазеров
- Пространственное разрешение до 0,2мкм
- Спектральный диапазон 350-1100 нм
- Спектральное разрешение 0,25 см⁻¹
- Четыре автоматизированные дифракционные решетки
- Возможность комбинации с жидкостными, газовыми, охлаждающими и вакуумными ячейками

Комбинированные АСМ-Раман системы



- Одновременные АСМ/Раман исследования, СБОМ
- Зондово-усиленный Раман (TERS, TEFS, TERFS), латеральное оптическое разрешение - до 10нм
- Спектральный диапазон от УФ до ИК
- Одновременное использование до 5-ти лазеров. Автоматизация измерений
- Быстрое сканирование (1000x1000 точек за 3 сек.)
- Спектральное разрешение до 0,1 см⁻¹



ЭМТИОН также предоставляет услуги «Внешнеторгового Агента», позволяющие Заказчикам получить сложное научное оборудование иностранного производства с поставкой «до двери» в РФ. Наша команда выполняет анализ технического задания Заказчика, поиск возможных поставщиков, анализ коммерческих предложений и спецификаций, согласование условий внешнеэкономического контракта, логистику "под ключ", организацию пусконаладочных работ, а также обучение персонала Заказчика.

Лазерная литография



- От настольных лабораторных систем до приборов промышленного применения
- Диаметр обрабатываемых подложек до 300мм
- Минимальный топологический размер $\leq 110\text{nm}$
- Минимальный размер по вертикали $\leq 400\text{nm}$
- Неравномерность края $\leq 30\text{nm}$
- Максимальная скорость 50000мм/с
- Максимальная высота образца 70мм
- Максимальная область экспонирования 300×300×70мм

Спектроскопия рентгеновского поглощения



- XAFS спектроскопия, XANES спектроскопия, XES спектроскопия
- Диапазон энергий 4.5-25 кэВ
- Разрешение 0.5-1 еВ
- Источник Молибден, мощность до 2 кВт
- Поток 1 000 000 фотонов/сек/еВ
- Кристалл монохроматора: Si – 8, Ge – 4
- Энергетические потери менее 30эВ
- Детектор SDD
- Держатель образца на 16 позиций

Спектральные эллипсометры



- От 190нм до 25000нм (серия приборов)
- Двойной компенсатор вращения (DRC) для одновременного измерения всех 16 элементов матрицы Мюллера
- Пятипозиционная автоматическая платформа управления образцами
- Обширная база данных и библиотека моделей геометрической структуры

Оптические и стилусные профилометры



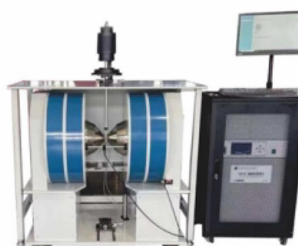
- Быстрое сканирование 2D профиля образца и 3D топографии.
- Измерение шероховатости образца, толщины пленок, анализ дефектов (микротрещины, сколы, царапины) и др.
- Проверка геометрии элементов, плоскостности, кривизны, формы
- Уникальная точность данных, сверхвысокое разрешение до 0.1 нм
- Возможность анализа как плоских, так и сложных криволинейных поверхностей

Технологическое оборудование



- Настольные и стационарные технологические установки
- Размер обрабатываемых подложек до 200мм
- Магнетронное и газозафазное осаждение металлов и диэлектриков
- Электронно-лучевое напыление металлов (Au, Al, Pd, Ni, Cr, Pt, Mo и др.)
- Плазмохимическое травление и очистка
- Синтез углеродных наноструктур
- Пробоподготовка (напыления покрытий, шлифовка, полировка, ионное утонение и др.)

Керр-микроскопия, вибромагнитометры



- Измерение широкого спектра физических свойств материалов в контролируемых условиях (температура, магнитное поле, давление)
- Электрические свойства (сопротивление, проводимость, эффект Холла)
- Магнитные свойства (намагниченность, магнитная восприимчивость)
- Тепловые свойства (теплоемкость, теплопроводность)
- Механические свойства (например, магнитострикция)
- Вибромагнетометры с диапазоном магнитных полей до 3 Тл

Научное издание

**«Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне
к практической реализации»**

VII Всероссийская школа-конференция по катализу
с международным участием

18 – 24 августа 2025 года, Новосибирск, Россия

Сборник тезисов докладов

Под общей редакцией: академика РАН В.И. Бухтиярова,
члена-корреспондента РАН О.Н. Мартынова, к.х.н. Ю.В. Дубинина

Составители: М.С. Суворова, С.С. Логунова

Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, Т.О. Барсуков

Обложка: Е.В. Бобаткова

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: 17 МБ. Подписано к размещению: 15.08.2025.

Адрес размещения: <https://catdesign-7.tilda.ws/>

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-63-3

