



**VII СЕМИНАР
ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА
Ю.И. ЕРМАКОВА**

29 сентября — 3 октября 2025 г.

Казань, Россия

Гомогенные и закрепленные металлокомплексы в качестве катализаторов для процессов полимеризации, нефтехимии и тонкого органического синтеза

**СБОРНИК
ТЕЗИСОВ**

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

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

VII семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова
«Гомогенные и закрепленные металлокомплексы
в качестве катализаторов для процессов полимеризации,
нефтехимии и тонкого органического синтеза»

29 сентября — 3 октября 2025 г., Казань, Россия

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

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

УДК 544.478 + 665.6 + 66.091.3
ББК 24.54 + 35.514-1 + 35.61
Г64

Г64 «Гомогенные и закрепленные металлокомплексы в качестве катализаторов для процессов полимеризации, нефтехимии и тонкого органического синтеза»

VII семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова: Сборник тезисов (29 сентября - 3 октября 2025 г., Казань, Россия)

[Электронный ресурс] / под редакцией акад. РАН В.И. Бухтиярова, чл.-корр. РАН В.А. Лихолобова, д.х.н. В.А. Захарова, д.х.н. А.В. Лавренова, д.х.н. М.А. Мацько

– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2025.

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

– ISBN 978-5-906376-64-0

В надзаг.:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

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

Секция 1. Каталитические системы для процессов полимеризации олефинов и диенов

Секция 2. Каталитические системы для процессов нефтехимии и тонкого органического синтеза

Секция 3. Каталитические системы для процессов нефтепереработки

УДК 544.478 + 665.6 + 66.091.3
ББК 24.54 + 35.514-1 + 35.61

ISBN 978-5-906376-64-0

© 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 образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА**



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР

СИБУР

БЛИЗКО КАЖДОМУ

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ



Журнал
«Катализ в промышленности»



Журнал
«Кинетика и катализ»

Организационный комитет

Председатель:

Академик РАН Бухтияров Валерий Иванович,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Заместители председателя:

Д.т.н. Казаков Юрий Михайлович,
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
Д.х.н. Мацько Михаил Александрович,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Члены организационного комитета:

Академик РАН Анаников Валентин Павлович,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва
К.х.н. Барабанов Артем Александрович,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Д.т.н. Гильмутдинов Ильфар Маликович,
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
Догадина Лейсан Мансуровна,
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
Академик РАН Максимов Антон Львович,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
Мубаракшин Ринат Ранилевич,
ООО «СИБУР Инновации», Казань
Старцева Людмила Яковлевна,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
К.х.н. Шляпин Дмитрий Андреевич,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Программный комитет

Секция 1. Каталитические системы для процессов полимеризации олефинов и диенов

Председатель:

Д.х.н., профессор Захаров Владимир Александрович,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Секция 2. Каталитические системы для процессов нефтехимии и тонкого органического синтеза

Председатель:

Чл.-корр. РАН Лихолобов Владимир Александрович,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Секция 3. Каталитические системы для процессов нефтепереработки

Председатель:

Д.х.н., профессор Лавренев Александр Валентинович,
Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Омск

Члены программного комитета:

[Альперн Вениамин Давыдович](#),

ПАО «СИБУР Холдинг», Москва

[Д.х.н. Воскобойников Александр Зельманович](#),

Московский государственный университет, Москва

[К.х.н. Колосов Николай Александрович](#),

ООО «СИБУР Инновации», Казань

[Д.х.н. Кузнецов Борис Николаевич](#),

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

[Д.х.н. Локтева Екатерина Сергеевна](#),

Московский государственный университет, Москва

[Д.х.н. Нифантьев Илья Эдуардович](#),

Московский государственный университет, Москва

[Д.х.н. Новокшенова Людмила Александровна](#),

Институт химической физики РАН, Москва

[К.х.н. Седов Игорь Владимирович](#),

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка

[Д.х.н. Талзи Евгений Павлович](#),

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

[Д.х.н. Терещенко Константин Алексеевич](#),

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

[Тутов Сергей Владимирович](#),

ПАО «СИБУР Холдинг», Москва

[Д.х.н. Улитин Николай Викторович](#),

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

[Д.х.н. Харлампики Харлампий Эвклидович](#),

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

Секретариат:

[Логунова Светлана Сергеевна](#), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

[Суворова Марина Сергеевна](#), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

**К 90-летию со дня рождения доктора химических наук,
профессора, выдающегося учёного в области катализа**

ЮРИЯ ИВАНОВИЧА ЕРМАКОВА

(18.06.1935 – 07.06.1986)



Юрий Иванович Ермаков начинал свою научную деятельность, будучи аспирантом у академика Г.К. Борескова, с исследования окисно-хромовых катализаторов полимеризации этилена. В этом исследовании Ю.И. Ермаков первым применил методы математического моделирования для анализа кинетики каталитической полимеризации олефинов; впервые предложил и обосновал оригинальный вариант проведения процесса полимеризации в газофазном режиме (в настоящее время технология газофазной полимеризации приобрела лидирующее положение в промышленном производстве полиолефинов); а в фундаментальном плане впервые сформулировал представления об активном компоненте окиснохромового катализатора как поверхностном соединении хрома, ковалентно связанном с силикагелем-носителем, и о путях превращения этого активного компонента под воздействием реакционной среды в активные центры.

На основании этих представлений им был предложен новый подход к приготовлению нанесённых катализаторов полимеризации путём целенаправленного синтеза поверхностных металлоорганических соединений за счёт взаимодействия органических соединений переходных металлов с гидроксильными группами оксидных носителей. Исследование этих каталитических систем привело Ю.И. Ермакова к выводу о возможности использования данного подхода к синтезу нанесённых катализаторов

для широкого круга каталитических процессов. В этом случае поверхностные металлоорганические соединения, а в общем случае поверхностные металлокомплексные соединения, используются как предшественники для формирования разнообразных поверхностных соединений, а также высокодисперсных частиц металлов на поверхности носителей.

С этого времени начинается новый этап его научной деятельности, результаты которой позволяют считать Ю.И. Ермакова одним из основоположников нового направления в катализе – катализ закреплёнными металлокомплексными соединениями и продуктами их контролируемых трансформаций. Важнейшим элементом этого направления является целенаправленный синтез закреплённых на носителях комплексных и кластерных соединений металлов как путь к формированию катализаторов с «точными» (целенаправленно сконструированными) активными центрами. Для этой области совершенно естественным явились представления о глубокой внутренней связи между гетерогенным и гомогенным катализом. Ю.И. Ермаковым и его сотрудниками выполнены многочисленные исследования, направленные на выявление общих закономерностей и отдельных различий для реакций, протекающих с участием гетерогенных и гомогенных катализаторов. В результате этих исследований были синтезированы более трёх десятков функционализированных алюмооксидных и кремнийоксидных систем, содержащих привитые органические группировки с O, N, P и S – гетероатомами. На их основе было получено до сотни каталитических композиций, «миметирующих» гомогенные металлокомплексные катализаторы.

На многочисленных примерах каталитических систем, активных в реакциях окисления, гидрирования, карбонилирования было показано, что закрепление на поверхности носителей комплексных соединений приводит к появлению новых свойств, причиной чего является или агрегация нанесённых комплексов в ассоциаты (образование так называемых «островков»), или формирование сублигандных нанокластеров. Понимание этих причин позволило Ю.И. Ермакову и его сотрудникам выполнить пионерские исследования по целенаправленному синтезу монодисперсных нанокластерных полиметаллических систем и получить прямые данные о влиянии размера частиц активного компонента на его каталитические свойства. В этих исследованиях впервые были обнаружены эффекты стабилизации дисперсных частиц металлов платиновой группы ионами переходных металлов $d^4 - d^6$ конфигурации (впоследствии такого рода эффекты были названы «эффектом сильного взаимодействия металл-носитель» и явились областью многочисленных исследований и дискуссий).

Блестящие научные достижения профессора Ю.И. Ермакова и его школы получили большое международное признание, о чём свидетельствует тот факт, что Юрий Иванович многократно выступал с пленарными и ключевыми лекциями на престижных

международных конгрессах, среди которых можно отметить выступление с пленарной лекцией по стереоспецифической полимеризации пропилена на Международном симпозиуме по полимерной химии (1980 г., Флоренция, Италия) и выступление с пленарной лекцией «Применение катализаторов, содержащих закрепленные металлокомплексы в фундаментальных каталитических исследованиях» на VII Международном конгрессе по катализу (1980 г., Токио, Япония). Важно также отметить, что в настоящее время развитая в работах Ю.И. Ермакова и его школы концепция «точных» катализаторов находит отражение (трансформировалась) в развитие методологии так называемых «одноцентровых» катализаторов ("single site catalysts"), о чём свидетельствует упоминание его работ, как пионерских, в ряде крупных обзоров, связанных с этой тематикой.

В начале 70-х годов Ю.И. Ермаков инициировал работу по разработке новых катализаторов Циглера-Натта для производства полиолефинов, в результате которой было создано промышленное производство высокоэффективного микросферического катализатора полимеризации пропилена. Эта работа была удостоена в 1990 г. премии Совета министров СССР. В дальнейшем в Институте катализа работы в этой области были успешно продолжены, что в последние годы привело к созданию нового поколения высокоэффективных нанесённых титанмагниевого катализаторов, необходимых для использования в новых технологиях производства полиолефинов.

Под руководством Ю.И. Ермакова в Институте катализа были начаты также работы по применению металлокомплексных катализаторов с «точными» активными центрами в тонком органическом синтезе для получения ряда новых ценных органических полупродуктов для синтеза лекарств, химических средств защиты растений, красителей и др.

Ю.И. Ермаков является автором около 500 научных трудов, среди которых более 100 авторских свидетельств и патентов, и 3-х монографий: «Окиснохромовые катализаторы глубокой полимеризации» (1969 г.), «Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе» (1980 г.), «Catalysis by Supported Complexes» (1981 г.). Под его руководством защищено более 30 кандидатских диссертаций, пять его учеников стали докторами наук, один – членом-корреспондентом РАН.

**К 85-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора,
крупного специалиста в области нефтепереработки, научных основ приготовления и
технологии катализаторов, дважды лауреата Премии Правительства Российской
Федерации в области науки и техники**

ВАЛЕРИЯ КУЗЬМИЧА ДУПЛЯКИНА

(26.09.1939 – 28.10.2020)



Валерий Кузьмич Дуплякин выпускник Куйбышевского политехнического института, который окончил в 1962 г. по специальности «Химическая технология переработки нефти и газа». Во время учёбы в аспирантуре при Институте химических наук АН КазССР Валерий Кузьмич проявил себя как талантливый исследователь, что укрепилось успешной защитой кандидатской диссертации «Исследование реакции парофазного каталитического окисления пирена».

В 1978 г. по приглашению директора Института катализа СО АН СССР академика Г.К. Борескова и поддержке его заместителя по научной работе Ю.И. Ермакова В.К. Дуплякин переехал из Куйбышева в Омск для организации одного из первых академических подразделений СО АН СССР - сначала Омского отдела, а затем Омского филиала Института катализа СО АН СССР.

За двадцать лет в период 1978-1998 гг. под руководством В.К. Дуплякина был сформирован крупный научный коллектив и создана экспериментальная и опытно-производственная база филиала, обеспечивающая выполнение фундаментальных и прикладных исследований в области нефтепереработки и нефтехимии, прежде всего в интересах отечественной промышленности.

В.К. Дуплякин внес большой вклад в решение вопросов кадрового обеспечения омского нефтехимического комплекса, благодаря его усилиям в Омском государственном техническом университете был открыт Нефтехимический институт, сформированы базовые для Омского филиала ИК СО РАН кафедры по технологии органических веществ и переработки углеводородов» (1997-2005 гг.).

Основные научные результаты В.К. Дуплякина, получившие известность в нашей стране и за рубежом, относятся к научным основам приготовления катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, каталитическим превращениям углеводородов. В этой области неocenим его вклад в разработку промышленных версий катализаторов риформинга и крекинга, в развитие представлений о природе активных центров реакций изомеризации и алкилирования углеводородов.

На основе объединения фундаментальных и прикладных аспектов создания катализаторов В.К. Дуплякиным лично и при его научном руководстве были получены следующие основные результаты:

- определены границы действия механизмов ионного обмена и лигандного замещения при закреплении на поверхности оксида алюминия моно- и биядерных комплексов платины. Впервые установлен состав адсорбционных центров, обнаружено увеличение в 10^4 - 10^5 раз реакционной способности закрепленных на поверхности лигандов, а также многоцентровость связи закрепленного комплекса с функциональными группами носителя;
- разработана методика оценки распределения дисперсных частиц платины и сульфида молибдена в пористой структуре оксида алюминия, предложены параметры избирательной локализации активного компонента во всем интервале размера пор в ходе приготовления катализаторов риформинга и гидроочистки;
- адсорбционным методом проведены идентификация и количественный анализ металлической и ионной платины в катализаторах риформинга, различающихся химическим составом и условиями приготовления;
- разработаны и внедрены технологии производства новых катализаторов риформинга серий ПР и ШПР, отличающиеся использованием непрерывного осаждения гидроксида алюминия и циркуляционной пропитки;
- разработана технология производства микросферических катализаторов крекинга с применением в качестве матрицы для цеолитного компонента композиции гидроксида алюминия, монтмориллонита и аморфного алюмосиликата, обеспечивающая получение высокоактивной системы при существенно меньшем в сравнении с традиционным содержанием активной цеолитной фазы.

В результате практической реализации ряда этих и других научных положений, руководимым В.К. Дуплякиным коллективом были созданы промышленные катализаторы для базовых процессов нефтепереработки (риформинг и крекинг), которые

по ряду показателей превышают мировой уровень и успешно эксплуатируются на нефтеперерабатывающих заводах страны.

Научные и практические достижения Валерия Кузьмича были высоко оценены. За работу «Разработка, внедрение в производство и использование эффективных катализаторов крекинга» В.К. Дуплякину в составе коллектива авторов была присуждена Премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники за 1996 г., а за работу «Разработка новых импортозамещающих технологий производства катализаторов риформинга и их промышленное освоение на нефтеперерабатывающих заводах российской федерации» также в составе коллектива авторов присуждена Премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники за 2019 г. За большую научную и научно-организационную деятельность В.К. Дуплякин был награжден Орденом «Знак почета» (1990 г.) и Медалью ордена «За заслуги перед отечеством» II степени (1999 г.).

В.К. Дуплякин является автором и соавтором 220 научных работ, 48 авторских свидетельств и патентов на изобретения. Под его руководством защищено 7 кандидатских диссертаций, 3 из его учеников стали докторами наук.

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

пл-1 – пл-2

ПЛ-1

Источник синхротронного излучения ЦКП «СКИФ» как инструмент исследования гетерогенных катализаторов на основе нанесенных ультрадисперсных металлических частиц и закрепленных металлокомплексов

Бухтияров В.И.

*ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск, Россия
vib@catalysis.ru*

Создание и массовое развитие источников синхротронного излучения (СИ) определяется тем, что появление таких центров (сейчас в мире действует более 50 центров СИ) создает уникальные возможности проведения передовых исследований любых материалов различного применения, включая разработку таких важных для химической промышленности материалов как гетерогенные катализаторы. Прежде всего, следует отметить более высокую (на несколько порядков) яркость рентгеновских лучей в случае источников СИ по сравнению с лабораторными установками. При изучении многокомпонентных композитных материалов это делает возможным идентификацию элементов и фаз с низкой концентрацией. Происходящее при этом существенное уменьшение времени накопления единичной дифрактограммы позволяет проводить исследования различных временных процессов, включая кинетику химических реакций. Другая особенность синхротронного излучения – варьирование длины волны рентгеновского излучения – приводит к появлению таких методов рассеяния рентгеновских лучей, как EXAFS и XANES, реализация которых невозможна при использовании лабораторных рентгеновских установок. Зависимость глубины выхода эмиттированных электронов от длины волны рентгеновского излучения, кроме того, создает возможность получения информации о распределении элементов по глубине изучаемого материала методом РФЭС. Кроме того, высокая интенсивность рентгеновского излучения в источнике СИ позволяет также увеличить давление при проведении *in situ* или *operando* исследований методом РФЭС/XANES в области мягкого рентгеновского излучения. Некоторые примеры по использованию этих преимуществ синхротронного излучения будут приведены в первой части моего доклада.

Во второй части доклада будет представлена текущая ситуация по созданию источника синхротронного излучения поколения 4+ – Центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» (ЦКП «СКИФ»). Создание данного объекта исследовательской инфраструктуры производится в наукограде Кольцово Новосибирской области во исполнение «Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры...», утвержденной Постановлением Правительства РФ от 16.03.2020 №287. На примере семи экспериментальных станций первой очереди будут представлены исследовательские возможности ЦКП «СКИФ».

Иммобилизованные комплексы и наночастицы на полимерных и гибридных носителях для каталитических процессов

Максимов А.Л.^{1,2}

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

2 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

director@ips.ac.ru

Создание катализаторов, объединяющих преимущества гомогенных и гетерогенных систем, является предметом пристального изучения уже на протяжении многих лет. Основные усилия здесь сконцентрированы на сохранении высокой активности и селективности катализаторов на основе металлокомплексов и наночастиц металлов с преимуществом простоты отделения гетерогенных катализаторов. Наряду с такими направлениями, как иммобилизация комплексов металлов на гетерогенных носителях с использованием органических якорных групп, и сравнительно новым направлением – созданием одноцентровых металлсодержащих катализаторов, существенное значение сохраняют подходы, связанные с закреплением комплексов и наночастиц металлов на полимерных носителях и носителях на основе различных типов олигомеров. Существенное значение здесь имеет переход от нерегулярных носителей, таких как сшитые полистиролы, к системам с регулярной структурой, таким как пористые полимерные каркасы различных типов, сшитые полимеры на основе дендримеров и разветвленных полимеров, регулярных функционализированных полимеров и т.п.

В докладе предполагается дать характеристику состояния исследований в этой области, уделив особое внимание работам, направленным на синтез катализаторов на основе полимерных гибридных носителей, содержащих полипропиленимины или полипропилениминовые дендримеры и полиуретаны, а также носителей на основе регулярных мезопористых фенолформальдегидных смол. Будут рассмотрены стратегии синтеза катализаторов, сочетающих как органические, так и неорганические фрагменты в носителе. Особое внимание будет уделено каталитическим системам, получаемым модификацией полиароматических каркасов с различным размером пор. Будут представлены результаты по иммобилизации металлокомплексов и наночастиц металлов на таких носителях. Будут приведены примеры использования катализаторов на основе иммобилизованных на указанных носителях металлокомплексов и наночастиц металлов для таких процессов, как гидроформилирование различных типов органических соединений, в том числе и диенов, окислительное обессеривание, гидрирование непредельных соединений, различных вариантов превращения компонентов биосырья (гидрирование фенолов, фуранов, сопряженные реакции конденсации и гидрирования), гидрирование диоксида углерода.

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

**Секция 1. Каталитические системы для процессов
полимеризации олефинов и диенов**

КЛ-I-1 ÷ КЛ-I-14

**Секция 2. Каталитические системы для процессов
нефтехимии и тонкого органического синтеза**

КЛ-II-1 ÷ КЛ-II-5

**Секция 3. Каталитические системы для процессов
нефтепереработки**

КЛ-III-1 ÷ КЛ-III-3

**Импортозамещение одноцентровых катализаторов производства
полиэтиленов – путь к отечественным высокомаржинальным продуктам**

Колосов Н.А.¹, Зубкевич С.В.¹, Костомарова О.Д.^{1,2}, Нифантьев И.Э.^{2,3}, Комаров П.Д.²

1 – ООО "СИБУР-ИННОВАЦИИ", Казань, Россия

2 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

3 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

kolosovna@innovation.sibur.ru, ilnif@yandex.ru

Производство массовых марок полиэтиленов основано на использовании титан-магниевого [1] и оксидно-хромовых [2] катализаторов. Создание высокомаржинальных полиэтиленовых материалов требует достижения уровня контроля микроструктуры, макромолекулярной архитектуры и молекулярно-массовых характеристик полимеров, недоступных при использовании рутинных, массовых катализаторов. Подобный контроль могут обеспечить только одноцентровые каталитические системы на основе комплексов переходных металлов, так называемые металлоценовые [3] и пост-металлоценовые [4] катализаторы.

Настоящая лекция посвящена описанию химических и технологических подходов, используемых СИБУР для решения задач по импортозамещению металлоценовых катализаторов. В частности, будут представлены результаты исследований по созданию катализаторов производства таких широко востребованных марок полиэтиленов, как линейные полиэтилены низкой плотности (ЛПЭНП) и бимодальные (полимодальные) полиэтилены, рассмотрены перспективы разработки отечественных технологий производства других высокомаржинальных полиолефиновых продуктов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-90-01004.

Литература:

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law // Science Advances. 2017. V. 3. P. e1700782.
- [2] McDaniel M.P. // Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts, 2nd Ed. 2018. Ch. 13. P. 401-571.
- [3] Sauter D.W., Taoufik M., Boisson C. // Polymers. 2017. V. 9. P. 185.
- [4] Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. // Angewandte Chemie International Edition. 2014. V. 53. P. 9722-9744.

Современные тенденции развития полиолефиновой промышленности

Салахов И.И., Сулейманов С.М., Байда А.А., Фаткуллина А.Ф.

ООО «СИБУР ЦСПО», Центр пилотирования технологий, Тобольск, Россия

salakhovili@tobolsk.sibur.ru

Полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) являются самыми распространенными синтетическими полимерами, занимая более 60% рынка пластиков. В настоящее время мировой объем ПЭ и ПП превысил уровень 200 млн. тонн в год., продолжая при этом стабильно расти на 4÷5 % в год. Ежегодный выпуск полиолефинов (ПО) в России составляет уже более 5 млн. тонн, и в ближайшие годы ожидается значительный рост объемов производства ПП и ПЭ. ПАО СИБУР, являясь российским лидером по производству полимеров, вносит основной вклад в увеличение объемов производства ПЭ [1].

Одним из современных трендов в технологии синтетических полимеров является разработка и выпуск высокомаржинальных продуктов - полиолефинов с высокой добавленной стоимостью. При их создании используются передовые научно-технологические решения, обеспечивающие лидерство материалов на мировом рынке благодаря улучшенным характеристикам. Производство высокотехнологичных полиолефиновых продуктов невозможно без разработки инновационных катализаторов и технологий.

Современные тенденции в катализе и синтезе полимеров отражают ряд направлений в исследованиях, а именно:

- совершенствование катализаторов Циглера-Натта (ЦНК) путем оптимизации методов их подготовки и модификации;
- смещение акцента исследований от титан-магниевых катализаторов Циглера-Натта (ТМК) к одноцентровым катализаторам;
- создание новых монопродуктов и мультимодальных полиолефинов с улучшенными эксплуатационными свойствами по сравнению с традиционными полиолефинами.

Наиболее распространенными являются растворные, суспензионные и газофазные технологии синтеза полиолефинов. В настоящей работе представлен обзор этих технологий и их особенности, в том числе, уделено внимание развитию мультиреакторных установок и мультizonных реакторов [2]. Также в работе показана роль пилотных полиолефиновых установок с точки зрения масштабирования разработок и какие усилия прикладываются в РФ в этом направлении.

Литература:

[1] Рост производства полиэтилена в России. Источник в интернете:

<https://www.argusmedia.com/ru/news/2299651-proizvodstvo-polietilena-v-rossii-rastet> (Дата обращения 18.08.2023 г.)

[2] A. R. Albutia et al. (eds.), Multimodal Polymers with Supported Catalysts, Springer Nature Switzerland AG 2019

Масштабирование технологии и проектирование производства титан-магниевого катализатора, основные подходы и принципы

Мубаракшин Р.Р.¹, Гарипов Н.И.²

1 – ООО «СИБУР-Инновации», Казань, Россия

2 – Проектный институт «Союзхимпромпроект» ФГБОУ ВО «КНИТУ»

mubarakshinrr@innovation.sibur.ru

На сегодняшний день, в России сохраняются высокие темпы развития производства крупнотоннажных полимеров. По итогам модернизации действующих полимерных установок и реализации новых проектов совокупные мощности по выпуску полиэтилена и полипропилена в РФ достигнет более 10 млн. т/год к 2030 году. Поэтому актуальным является развитие и создание отечественного производства катализаторов полимеризации олефинов для удовлетворения растущих потребностей полимерной отрасли.

Российская каталитическая школа представлена несколькими научными группами с уникальными знаниями и опытом в создании новых высокоэффективных катализаторов полимеризации (хромовые, титан-магниевого, металлоценовые) с высоким потенциалом их внедрения на промышленных установках получения полиолефинов. Однако переход от лабораторных разработок до опытно-промышленного применения, исторически, ограничивался отсутствием в России полноценной инфраструктуры по масштабированию и опыта по организации этого процесса, а также последующему проектированию производства катализаторов.

В настоящее время, компания СИБУР, как лидер нефтехимической отрасли России и крупнейший потребитель катализаторов полимеризации, реализует последовательные шаги по созданию такой инфраструктуры масштабирования катализаторов и формированию подходов и принципов по развитию от лабораторных исследований до технологий промышленного масштаба.

В рамках данной задачи СИБУР в 2024 г ввел в эксплуатацию «Центр пилотирования технологий» в г. Тобольск. Техническая оснащенность данного центра позволяет обеспечить тестирование лабораторных партий катализаторов в условиях, приближенных к промышленным, оценить их технологичность, а также наработать укрупненные партии полимеров (до нескольких тонн) для последующего изготовления на их основе готовых изделий (пленки, трубы, и т.д.) с оценкой, в том числе, их потребительских свойств в «СИБУР-ПолиЛаб» являющийся современным исследовательским центром для разработки и тестирования полимерных продуктов. Таким образом, создана уникальная в России по полноценной апробации опытных образцов катализаторов уже на лабораторной стадии с целью формирования исходных данных для их улучшения и доведения до требований промышленного применения.

На базе созданной научно-технической инфраструктуры и партнерства с ведущими отечественными профильными научно-исследовательскими институтами в области катализа и проектными организациями СИБУР реализует проект по созданию собственного

КЛ-1-3

производства катализаторов полимеризации на площадке «Казаньоргсинтез», в составе которого планируется, в том числе, установка получения катализаторов Циглера-Натта.

По итогам завершения первого этапа проектных работ, которые были выполнены Проектным институтом «Союзхимпромпроект КНИТУ» при научно-технической поддержке институтов РАН обобщены решения по масштабированию технологии и проектированию (переход от ИДП к проектным решениям промышленной мощности). Описан объем запланированных мероприятий и действий на данном этапе, сделан анализ основных сложностей, выявленных в процессе реализации. По итогам сформированы основные подходы и принципы системного характера, которые могут быть использованы при масштабировании отечественных технологий.

КЛ-I-4

Катализаторы Циглера-Натта: Ключевые шаги к успеху в научных исследованиях и производстве

Марьин В.П.

Advanced Catalyst Development & Consulting, Houston, TX, USA

vladimir.marin@advcatconsult.com

Известны многочисленные научные публикации и патенты по разработке и исследованию катализаторов полимеризации олефинов, но только немногие нашли использование в промышленных масштабах. Как сделать, чтобы научные исследования в университетах и компаниях быстрее реализовались в промышленности и приносили прибыль?

В докладе будут обсуждаться основные подходы к эффективности промышленных разработок.

На примере зарубежных компаний ключевые внутренние доноры и катализаторы, использующиеся для производства полиолефинов будут представлены.

Вопросы морфологии катализаторов полимеризации, как ключевые характеристики катализатора в промышленном полимеризационном реакторе будут обсуждаться.

Как на уровне лабораторных исследований предсказать поведения катализаторов в промышленных газофазном, суспензионном полимеризационном процессах и при полимеризации в среде мономера? Будут предоставлены ключевые шаги в разработке и тестировании.

Будут показаны несколько примеров промышленных разработок и внедрений.

Нанесенные ванадий-магниевые катализаторы циглеровского типа для полимеризации этилена: исследование состава и структуры, особенности кинетики полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами и молекулярной структуры получаемых полимеров

Микенас Т.Б.¹, Захаров В.А.¹, Мацько М.А.¹, Никитин В.Е.²

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ООО «Тинол», Новосибирск, Россия

Mikenas@catalysis.ru

Известно, что ванадий–магниевые катализаторы (ВМК), содержащие хлориды ванадия в качестве активного компонента, нанесенного на MgCl_2 , существенно отличаются от титан-магневых катализаторов (ТМК) в отношении регулирования молекулярной структуры полиэтилена (ПЭ) и сополимеров этилена с α -олефином [1-8]. Прежде всего, в отличие от ТМК, ВМК позволяют получать ПЭ с широким/ бимодальным ММР в одном реакторе полимеризации с полидисперсностью (значения M_w/M_n) в диапазоне 15-33. Эти катализаторы также обладают очень высокой чувствительностью к водороду как регулятору молекулярной массы, а также повышенной сополимеризующей способностью. Однако недостатками предыдущих модификаций ВМК являются недостаточно высокая активность в присутствии водорода и неоптимальная морфология.

С использованием растворимых магнийорганических соединений найдены способы приготовления носителей хлоридов магния с оптимальной морфологией для синтеза нанесенных ВМК для различных технологий полимеризации этилена. На базе этих носителей разработаны ВМК, позволяющие получать полимеры с выходом до 20 кг/г катализатора [9].

Изучена кинетика полимеризации этилена на новых высокоактивных ВМК. Исследование влияния водорода на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена, получаемого на этих ВМК, позволило впервые определить существенное различие в величинах соотношений констант скоростей реакций переноса цепи с водородом (K_{tr}^H) и роста полимерной цепи (K_p) для двух групп активных центров (АС) получения низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций бимодального ПЭ [10]. При исследовании сополимеризации этилена с α -олефинами на ВМК было обнаружено, что введение 1-гексена приводит к уширению ММР сополимера по сравнению с гомополиэтиленом. Установлено, что активные центры ВМК (вероятно, содержащие V^{2+}), образующие высокомолекулярный полимер, практически не участвуют в реакции переноса цепи с 1-гексеном. В то же время, эти центры более реакционноспособны для встраивания 1-гексена. Распределение разветвлений во фракциях сополимеров с различной молекулярной массой, которые были получены с использованием ВМК, резко отличается от результатов, полученных с использованием ТМК [11]. Сополимеризация этилена с α -олефинами на ТМК приводит к образованию сополимеров, в которых содержание разветвлений в низкомолекулярных фракциях существенно превышает их содержание в высокомолекулярных фракциях [12], в то время как у сополимеров, полученных на ВМК, максимальное содержание сомономера – в высокомолекулярной фракции сополимера.

Установлено, что сополимеры этилена с пропиленом (≥ 30 мол. %) со свойствами эластомеров, в отличие от аналогичных сополимеров, полученных на ТМК, характеризуются полным отсутствием кристалличности и узким ММР (значение полидисперсности $M_w/M_n = 3,3-3,6$ и $8,3-11,6$ соответственно).

Литература:

- [1] Захаров В. А., Микенас Т. Б., Махтарулин С. И., Полубояров В. А., Панкратьев Ю. Д. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 29. С. 1103-1106
- [2] Mikenas T. B., Zakharov V. A., Echevskaya L. G., Matsko M. A. // Macromolecular Chemistry and Physics. 2001. V.202. P. 475-481.
- [3] Захаров В. А., Ечевская Л. Г. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 1997. Т. 39. С. 91-94.
- [4] Захаров В. А., Ечевская Л. Г., Микенас Т. Б. // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 1991. Т. 33. С.102-104.
- [5] Echevskaya L. G., Matsko M. A., Mikenas T. B., Zakharov V. A. // Polymer International. 2006. V. 55. P. 165-170. <https://doi.org/10.1002/pi.1933>
- [6] Wang D., Zhao Z., Mikenas T. B., Lang X., Echevskaya L. G., Zhao C., Matsko M. A., Wu W. // Polymer Chemistry. 2012. V. 3. P. 2377-2382 <https://doi.org/10.1039/C2PY20163A>
- [7] Мацько М. А., Ечевская Л. Г., Микенас Т. Б., Николаева М. И., Ванина М. П., Захаров В. А. // Катализ в промышленности. 2011. Т. 3. С. 109-115. <https://doi.org/10.1134/S2070050411020097>
- [8] Matsko M. A., Echevskaya L. G., Vanina M. P., Nikolaeva M. I., Mikenas T. B., Zakharov V. A. // Journal Applied Polymer Science. 2012. V. 126. P. 2017-2023.
- [9] Пат. № RU2682163C1 РФ, заявл. 31.10.2018; опубл. 15.03.2019.
- [10] Mikenas T., Guan P., Matsko M., Zakharov V., Zhao Z., Wu W. // Catalysts. 2022. V. 12, 9.985. P. 1-10. DOI: 10.3390/catal12090985
- [11] Zhao Z., Mikenas T. B., Guan P., Matsko M. A., Zakharov V. A., Wu W. // Iranian Polymer Journal. 2025. DOI. 10.1007/s13726-024-01401-x.
- [12] Mikenas T. B., Zakharov V. A., Guan P., Matsko M. A. // Applied Science. 2023, V. 13. P.5030. <https://doi.org/10.3390/app13085030>

Неклассический Циглер-Наттовский катализ в химии α -олефинов: актуальные тандемные и многостадийные процессы, новые продукты и приложения

Виноградов А.А.¹, Виноградов А.А.¹, Нифантьев И.Э.^{1,2}

1 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

2 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

vinasora@gmail.com

Обеспечение устойчивого развития химической индустрии Российской Федерации, решение проблем импортозамещения и достижение технологического суверенитета – важнейшие задачи российской науки. Ключевой стадией перспективных многостадийных и тандемных технологий производства пластиков, смазочных материалов, присадок к топливам и маслам, детергентов, дисперсантов, адгезивов и других востребованных материалов является селективная олигомеризация этилена с образованием линейных α -олефинов, однако существуют и "зеленые" альтернативные подходы к алкенам (Рис. 1). Селективная димеризация и олигомеризация α -олефинов открывает путь к востребованным материалам с новой молекулярной архитектурой.

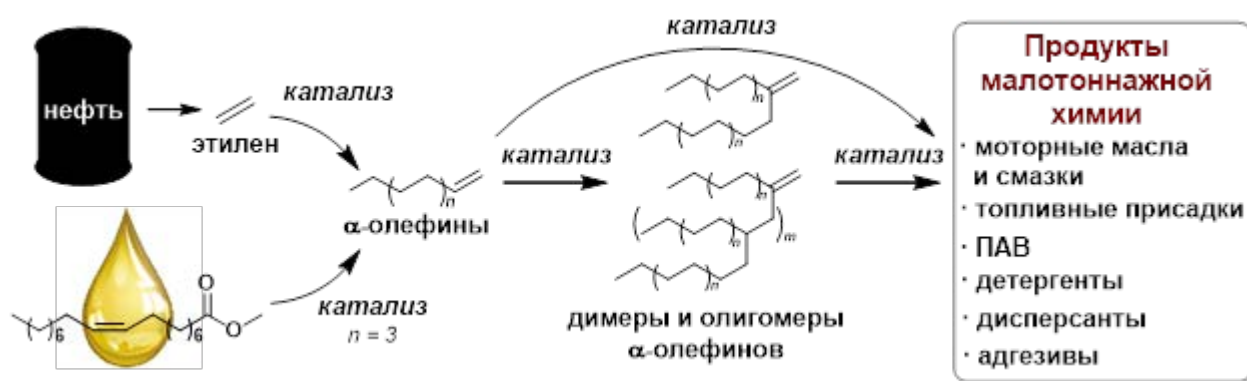


Рис. 1. Современные каталитические подходы и перспективные продукты в химии α -олефинов

В докладе будут рассмотрены актуальные подходы к линейным α -олефинам исходя из этилена [1] и возобновляемого сырья [2,3], процессы селективной димеризации [4] и олигомеризации [5] α -олефинов, перспективы использования α -олефинов, их винилиденовых димеров и олигомеров для получения востребованных продуктов нефтехимии и малотоннажной химии.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-30010П.

Литература:

- [1] Nifantev I.E., Tavgorkin A.N., Vinogradov A.A., Korchagina S.A., Chinova M.S., Borisov R.S., Artem'ev G.A., Ivchenko P.V. *Polymers*. 2021. V. 13. P. 3930.
- [2] Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. // *Green Chemistry*. 2025. V. 27. P. 41-95.
- [3] Afanaseva A.V., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Minyaev M.E., Pyatakov D.A., Tavgorkin A.N., Bagrov V.V., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. // *ChemSusChem*. 2025. V. 18. P. e202402190.
- [4] Kiselev A.V., Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Bagrov V.V., Afanaseva A.V., Minyaev M.E., Ivchenko P.V. // *Applied Catalysis A: General*. 2024. V. 680. P. 119756.
- [5] Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Bagrov V.V., Kiselev A.V., Minyaev M.E., Samurganova T.I., Ivchenko P.V. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. V. 62. P. 6347-6353.

Современные нефталатные титан-магниевые катализаторы для полимеризации пропилена, содержащие диэфир и сукцинат в качестве стереорегулирующего компонента

Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А., Панченко В.Н., Бабушкин Д.Е.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

barabanov@catalysis.ru

Нанесенные титан-магниевые катализаторы (ТМК) являются основным типом каталитических систем, которые используются в производстве изотактического полипропилена (ПП). Эти катализаторы содержат $MgCl_2$, на котором закрепляется $TiCl_4$ и электронодонорные соединения (внутренние доноры), обеспечивающие высокую стереоспецифичность ТМК и требуемое молекулярно-массовое распределение (ММР) получаемого полимера [1-2]. Для получения ПП с различным ММР наиболее часто используют ТМК, содержащие три типа внутренних доноров: простые 1,3-диэфиры (узкое ММР, $M_w/M_n = 3-4$), фталаты (уширенное ММР, $M_w/M_n = 4-6$), сукцинаты (широкое ММР, $M_w/M_n = 5-7$). В связи с ограничениями на использование фталатов, для получения ПП все чаще используют нефталатные катализаторы, в том числе содержащие смесь диэфир/сукцинат в качестве внутреннего донора [3].

В настоящей работе исследованы современные нефталатные ТМК, разработанные в ИК СО РАН и содержащие в качестве внутренних доноров 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан, диэтил 2,4-диизобутил сукцинат, а также смесь этих соединений. Представлены данные о составе и морфологии частиц ТМК, сравнительные данные об их активности и стереоспецифичности, а также данные о влиянии количества переносчика цепи – водорода на активность катализатора, молекулярную массу и ММР получаемого полимера.

С использованием методов хроматографии, химического анализа и ИК спектроскопии получены данные о взаимодействии внутренних доноров 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропана, диэтил 2,4-диизобутил сукцината и смеси этих соединений с носителем $MgCl_2$ в модельных системах $MgCl_2$ /донор, $MgCl_2$ /донор/ $TiCl_4$ и в реальных катализаторах. Найдено, что при использовании для приготовления ТМК *rac* и *meso* стереоизомеров диэтил 2,4-диизобутил сукцината, преимущественно *rac*-форма сукцината закрепляется на поверхности $MgCl_2$ в составе катализатора. Установлено существенное влияние структуры доноров на содержание донора и $TiCl_4$ в модельных образцах $MgCl_2$ /донор/ $TiCl_4$ и на основании этих данных обсуждаются возможные варианты взаимодействия внутренних доноров с $MgCl_2$. Данные, полученные для реальных высокоактивных ТМК близки к данным, полученным для соответствующих модельных образцов. Основное различие заключается в резком увеличении содержания донора и $TiCl_4$ в реальных ТМК и изменении мольного отношения донор/ $TiCl_4$ по сравнению с модельными образцами $MgCl_2$ /донор/ $TiCl_4$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-90-01001.

Литература:

- [1] Paghadar B.R., Sainani J.B., Samith K.M., Bhagavath P. // J. Polym. Res. 2021. V. 28. P. 402 (19).
- [2] Li B., Li H., Hu H., Zhou Y., Mao G., Xin S. // Polymers. 2024. V. 16. P. 2687 (21).
- [3] Hamedani N.G., Arabi H., Poorsank F. // New. J. Chem. 2020. V. 44. P. 15758-15768.

Разработка и применение в газофазном производстве ПЭНД эффективных нанесенных оксиднохромовых катализаторов

Баулин А.А.

АО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

baulin_polymer@mail.ru

Нанесенные оксиднохромовые катализаторы (ОХК) (со)полимеризации этилена, в исследование которых внес значительный вклад профессор Ю.И. Ермаков, являются востребованными в крупнотоннажном производстве полиэтилена низкого давления (ПЭНД): с их использованием реализуется около половины мирового выпуска ПЭНД высокой плотности; в РФ они применяются в ООО «Запсибнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез» для производства ПЭНД экструзионных и выдувных марок, причем с преимущественным использованием импортных катализаторов.

Обсуждаются основные способы получения нанесенных ОХК, общие закономерности механизма и кинетики (со)полимеризации этилена под их действием, а также направления и технические решения по их модифицированию с целью увеличения активности, селективности к α -олефину, сополимеризуемому с этиленом, и чувствительности к агентам и технологическим факторам регулирования молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) синтезируемых (со)полимеров.

В результате совместных работ между АО «Пластполимер» и ПАО «Казаньоргсинтез» разработаны и применены в промышленном производстве ПЭНД газофазным методом три эффективных нанесенных ОХК: ОХК-5, ОХК-6М, ОХК-7 по технологиям с преимущественным использованием отечественных сырьевых компонентов и полностью вписывающимся в аппаратную схему катализаторного отделения полиэтиленового производства ПАО «Казаньоргсинтез».

Рассматриваются основные технологические стадии приготовления и химизм формирования восстановленного нанесенного катализатора ОХК-5 общей формулы CrO/SiO_2 , $\text{F} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: совмещенная со фторированием сушка силикагеля-носителя, нанесение на него органических производных хрома (хромоцена) и алюминия (олигомерного изопропоксиалюмоксана) и последовательное проведение термоокислительной (в потоке сухого воздуха) и термовосстановительной (с использованием оксида углерода) активации продукта нанесения в выбранных оптимальных условиях.

Применительно к специфике промышленного газофазного полимеризационного процесса в псевдооживленном слое отмечается важность используемых технических приемов по устранению возможных локальных перегревов на зерне катализатора, особенно в случае высокоактивного катализатора ОХК-5, - в результате введения азота в определенную «точку» реактора и повышения объемной доли водорода в газовой смеси. Активность катализатора ОХК-5 (24 т ПЭНД/кг катализатора) в 4-5 раз превышает в аналогичных условиях газофазной (со)полимеризации этилена активность традиционного промышленного нанесенного бистрифенилсилилхроматного катализатора S-2, а его более высокая селективность к α -

олефину, сополимеризуемому с этиленом, предопределяла в 2,5 раза меньший расход сомономера бутена-1 по сравнению с использованием традиционного катализатора в газофазной технологии без рекуперации сомономера при синтезе сополимерного ПЭНД средней плотности ($\sim 0,94 \text{ г/см}^3$).

Газовые трубы, изготовленные из термостойкостабилизированного ПЭНД класса ПЭ80 (марки ПЭ80Б-275), полученного с использованием катализатора ОХК-5, характеризуются в несколько раз более высокой стойкостью к быстрому распространению трещин, чем трубы из ПЭНД, полученного с применением традиционного катализатора, вследствие обсуждаемых особенностей молекулярной структуры первого полимера (более высокой среднечисленной ММ и менее широкого ММР) при близкой средней ММ.

Существенная экономия бутена-1 при синтезе базового ПЭ80 на катализаторе ОХК-5 обеспечила (в 2005-2012 г.г.) значительный экономический эффект в полиэтиленовом производстве. Всего с применением катализатора ОХК-5 было выпущено около 250 тысяч тонн высококачественного товарного ПЭ80 (указанной трубной марки и высокопрочной пленочной марки ПЭ80Б-285Д). Способы получения катализатора ОХК-5 и ПЭНД с его использованием в промышленном газофазном реакторе с псевдоожиженным слоем защищены патентами РФ №2255093 и №2289591.

В основу разработки нанесенных ОХК хромтитанового типа ОХК-6М и ОХК-7, имеющих примерный состав $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$, нами положен прием предварительного (до нанесения соединений хрома и титана на силикагель) формирования в найденных оптимальных технологических условиях хромтитансодержащего комплекса, обеспечивающего, по нашему мнению, связь каталитического активного металла хрома с поверхностью силикагеля через модифицирующую титан-кислородную группу; при этом для получения этого комплекса вместо токсичного триоксида хрома, как в случае катализатора ОХК-6М, при приготовлении более современного катализатора ОХК-7 (патент РФ №2818473, 2024 г.) в качестве источника хрома использовали более экологически приемлемый ацетилацетонат хрома (III).

Данные титанированные нанесенные ОХК, предназначенные для производства ПЭНД высокой плотности ($\sim 0,96 \text{ г/см}^3$), перерабатываемого в изделия методом экструзионно-раздувного формования, помимо высокой активности (до 5,5 т ПЭНД/г Cr в условиях промышленного газофазного процесса) по результатам проведенных опытно-промышленных испытаний, в том числе в 2022-2024 г.г., (с выпуском нескольких тысяч тонн ПЭНД) проявили, по сравнению с их применявшимися импортными катализаторными аналогами, в частности UCAT UB-375 (США), не только более высокую активность, но и обеспечили получение более качественного по свойствам выдувного ПЭНД марок ПЭ2НТ76-17 и HD07580 SB, а именно с в 2 раза более высокой стойкостью к растрескиванию под напряжением и с в несколько раз меньшим содержанием гелей.

Разработка оксидно-хромовых катализаторов полимеризации этилена: импортозамещение, инновации и перспективы

Сафронов В.А.¹, Колосов Н.А.¹, Костомарова О.Д.^{1,2}, Нифантьев И.Э.^{2,3}, Комаров П.Д.²

1 – ООО "СИБУР-ИННОВАЦИИ", Казань, Россия

2 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

3 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

safronovva@innovation.sibur.ru, ilnif@yandex.ru

Объем мирового производства полиолефинов превышает 200 млн. тонн в год, более половины от этого количества составляют полиэтилены (ПЭ) [1]. Порядка трети полиэтиленов производится с использованием оксидно-хромовых катализаторов (ОХК) [2]. ОХК широко применяются в отечественных полиолефиновой промышленности для производства широкого спектра полиэтиленов высокой, средней и низкой плотности.

Устойчивое развитие полиолефиновой промышленности РФ требует разработки новых, эффективных ОХК, обеспечивающих производство ПЭ востребованных марок и создание новых полиолефиновых пластиков. Настоящая лекция посвящена описанию химических и технологических подходов, используемых СИБУР для решения задач по обеспечению полиолефиновой индустрии РФ оксидно-хромовыми катализаторами и разработке ОХК следующего поколения. В докладе будут представлены результаты исследований по созданию ОХК с повышенной каталитической производительностью с использованием допирования мезопористого носителя элементами – активаторами, а также изучения новых подходов к разработке ОХК с использованием полиядерных комплексных соединений хрома в качестве прекатализаторов. В докладе также будут представлены результаты испытаний разработанных ОХК, демонстрирующие их применимость и высокую эффективность в производстве востребованных марок полиэтиленов с опережающими характеристиками.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-90-01005.

Литература:

[1] Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. // Sustainable Materials and Technologies. 2020. V. 25. P. e00188.

[2] McDaniel M.P. // Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts, 2nd Ed. 2018. Ch. 13. P. 401-571.

Неоднородность активных центров в реакциях переноса полимерной цепи при полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах Циглера-Натта различного состава по данным анализа молекулярной структуры получающихся полиолефинов

Мацько М.А., Барабанов А.А., Ечевская Л.Г., Захаров В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

Matsko@catalysis.ru

В настоящее время в мире производится более 100 млн. т полиэтилена и 70 млн. т полипропилена различных марок. При этом треть производимого полиэтилена и практически весь полипропилен (более 96-98%) производится на катализаторах Циглера -Натта. В работе обобщены данные о неоднородности активных центров полицентровых нанесенных титан-магниевого катализаторов (ТМК) в реакциях переноса цепи при полимеризации этилена, пропилена и гексена-1 и сополимеризации этилена с α -олефинами на основе анализа экспериментальных данных о влиянии условий полимеризации на молекулярную структуру получаемых полиолефинов.

Полученные данные свидетельствуют о неоднородности активных центров ТМК в реакциях переноса полимерной цепи: 1) реакции переноса с сокатализатором $AlEt_3$; (2) реакции переноса с водородом; 3) реакции переноса с участием α -олефинов при сополимеризации этилена с α -олефинами. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: (1) реакция переноса с $AlEt_3$ протекает преимущественно на активных центрах ТМК, на которых образуется низкомолекулярный полимер; 2) реакция переноса с водородом при полимеризации α -олефинов и сополимеризации этилена с α -олефинами протекает преимущественно на активных центрах ТМК, на которых образуется высокомолекулярный полимер; (3) реакция переноса с участием α -олефинов на ТМК протекает преимущественно на активных центрах, на которых образуется высокомолекулярный полимер.

Представлены экспериментальные данные о влиянии различных внутренних доноров в составе ТМК (ди-н-бутилфталат, диэтил 2,3-диизобутилсукцинат и 2-изопропил-2-(изопентил)-1,3-диметоксипропан) на молекулярно-массовое распределение полиэтилена, полипропилена и полигексена, полученных на этих катализаторах при полимеризации в отсутствие и в присутствии водорода. Эти данные позволили предложить новый подход к объяснению влияния состава внутренних доноров в ТМК на полидисперсность (величины M_w/M_n) полипропилена и полигексена, и отсутствие этого эффекта в случае полиэтилена, полученного на тех же катализаторах.

Модификация сверхвысокомолекулярного полиэтилена: реакторные полимерные смеси и наполненные композиционные материалы

Новокшонова Л.А.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова

Российской академии наук, Москва, Россия

Inov@chph.ras.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является особой маркой полиэтилена, имеющей молекулярную массу свыше 1 млн. Сверхвысокая молекулярная масса этого инженерного термопласта и его структурные особенности определяют комплекс его уникальных физико-механических свойств. В то же время, из-за высокой вязкости расплава СВМПЭ при плавлении не переходит в вязко-текучее состояние, что не позволяет перерабатывать его высокопроизводительными методами, применяемыми при переработке термопластов.

В докладе рассмотрены возможности направленной модификации технологических свойств СВМПЭ введением в него модифицирующих полимерных добавок на основе более низкомолекулярного ПЭВП путем синтеза реакторных полимер-полимерных смесей СВМПЭ/ПЭВП в двух-стадийных полимеризационных процессах на одном катализаторе и в одно-стадийных процессах на бинарных металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах.

Введение неорганических наполнителей позволяет повысить ряд важных эксплуатационных характеристик СВМПЭ и придать заданные функциональные свойства. Эффективным методом введения микро-и нано-наполнителей в СВМПЭ является метод полимеризационного наполнения, позволяющий получать композиционные материалы на основе СВМПЭ как с низким (доли процентов), так и со сверхвысоким (до 60-80 об.%) содержанием наполнителей и их равномерным распределением в полимерной матрице.

В числе разработанных материалов высоконаполненные радиационно-защитные композиты СВМПЭ-аморфный бор (до 53 об.%), совмещающие высокие характеристики нейтронной защиты с высокой прочностью при сжатии и способностью к пластической деформации; низконаполненные СВМПЭ/нано-наполнители разного типа (до 0.01 об.%) с повышенной износостойкостью для ряда применений, в том числе в медицине.

Метод полимеризационного наполнения дает еще одну важную возможность модификации эксплуатационных и технологических свойств композитов — создание двухслойных покрытий СВМПЭ/ПЭВП на частицах наполнителя. Показана принципиальная важность последовательности синтеза полимерных слоев СВМПЭ и ПЭВП. В зависимости от соотношения СВМПЭ и ПЭ в полимерном покрытии могут быть решены разные задачи относительно свойств получаемых материалов.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Госзадания ФИЦ ХФ РАН FFZE-2025-0030

Активирующие носители для молекулярных катализаторов полимеризации олефинов на основе полифторированных боратов и алюминатов, иммобилизованных на поверхности силикагеля

Воскобойников А.З.¹, Шариков М.И.¹, Горюнов Г.П.¹, Уборский Д.В.¹, Яшин А.Н.¹,

Городищ И.В.¹, Костомарова О.Д.², Колосов Н.А.², Тутов С.В.³

1 — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

2 — ООО "СИБУР-ИННОВАЦИИ", Томск, Россия

3 — ПАО «СИБУР Холдинг», Москва, Россия
voskoboy@med.chem.msu.ru

Для активации молекулярных катализаторов — катионизации нейтральных комплексов-предкатализаторов — чаще всего применяются метилалюмоксан (МАО), недостатком которого является необходимость использования большого избытка активатора по отношению к предкатализатору (мольное отношение МАО/предкатализатор = 100–1000/1) и трис(перфторарил)бораны (или перфторарилбораты (BARF)), которые используются в стехиометрических количествах (мольное отношение BARF/предкатализатор $\approx$ 1/1).

Удачной альтернативой активаторам типа BARF являются активаторы на основе перфторалкоголятов алюминия, такие как трис(перфторалкоголяты) или тетракис(перфторалкоголяты) алюминия, отличающиеся более низкой ценой, но при этом образующие катализаторы, не уступающие по активности катализаторам, полученным с помощью активаторов типа BARF [1].

Иммобилизация молекулярных катализаторов полимеризации олефинов на твердых носителях (чаще всего — силикагеле) позволяет использовать их в суспензионных и газофазных процессах, благодаря чему оказывается возможным получать полиолефины в форме порошков с узким распределением частиц по размерам и высокой насыпной плотностью.

Нами было показано, что иммобилизация молекулярных катализаторов возможна путем образования ковалентных связей между активаторами на основе перфторалкоголятов алюминия и поверхностью силикагеля. Это позволяет получать нанесенные на силикагель катализаторы, по активности не уступающие аналогичными катализаторам, нанесенными на силикагель, модифицированный МАО, — классический вид активирующих носителей для катализаторов полимеризации олефинов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО «СИБУР Холдинг».

Литература:

[1] R. J. Keaton, R. Huacuja, D. R. Wilson, J. Klosin, D. M. Pearson, T. D. Senecal, S. Mukhopadhyay, W. H. N. Woodward PCT Int. Appl. WO2019191068, 2019.

Высокотемпературная растворная полимеризация – технологическая платформа для полиолефинов будущего

Зубкевич С.В.^{1,3}, Колосов Н.А.¹, Горшков В.О.², Козлов М.И.², Мазильников А.И.³

1 – ООО "СИБУР-ИННОВАЦИИ", Казань, Россия

2 – ООО "СИБУР ПолиЛаб", Москва, Россия

3 – ООО "СИБУР", Москва, Россия

zubkevichsv@sibur.ru

Высокотемпературная каталитическая растворная сополимеризация (ВТРС) этилена с высшими α -олефинами (например, 1-бутеном, 1-гексеном, 1-октеном) представляет собой ключевую промышленную технологию для производства полиолефиновых эластомеров (POE), полиолефиновых пластомеров (POP) и линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), а также ряда других сополимеров. В отличие от газофазных или суспензионных методов, этот процесс проводится в гомогенной среде инертного углеводородного растворителя [1, 2].

Ключевыми преимуществами ВТРС являются высокая интенсивность теплообмена, исключительная однородность состава сополимера благодаря гомогенности системы, возможность получения продуктов с очень узким молекулярно-массовым распределением (MMP) и контролируемым распределением сомономерных звеньев, а также гибкость в управлении структурой полимера [1, 2]. Этот метод позволяет эффективно инкорпорировать значительные количества сомономера для модификации плотности и эластичности конечного материала. Получаемые таким образом полимеры отличаются исключительными эксплуатационными характеристиками за счет однородной контролируемой микроструктуры цепей.

Однако экстремальные условия процесса предъявляют повышенные требования используемым катализаторам, которые должны сохранять свою высокую активность и селективность при температурах выше 150 °C.

В настоящее время основными направлениями научных исследований для данной области являются разработка новых высокоэффективных каталитических систем, а также новых полимерных продуктов с улучшенными характеристиками и новыми уникальными свойствами.

Литература:

- [1] Klosin, J., Fontaine, P. P., & Figueroa, R. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(7), 2004-2016.
- [2] Soares, J.B.P.; McKenna, T.F.L. *Polyolefin Reaction Engineering*; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.

Конформационная жесткость лиганда как способ повышения активности постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов

Уборский Д.В.¹, Шариков М.И.¹, Ли К.М.¹, Горюнов Г.П.¹, Кулябин П.С.¹, Младенцев Д.Ю.¹,
Воскобойников А.З.¹, Витториа А.², Эм К.², Бусико В.², Чипулло Р.², Фридрихс Н.³

1 — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

2 — Химический факультет Университета Неаполя имени Федерико II,
80126 Неаполь, Италия

3 — SABIC, Департамент технологий и инноваций, Урмондербан 22,
6167 RD Гелен, Нидерланды
duborsky@med.chem.msu.ru

Повышение жесткости лигандного скелета молекулярных катализаторов полимеризации олефинов, например, за счет ограничения конформационной подвижности, — действенный способ улучшения каталитических характеристик, особенно при повышенных температурах полимеризации.

В частности, этот принцип используется при разработке постметаллоценовых катализаторов, предваряя оптимизацию строения лиганда варьированием заместителей. В качестве примеров будут рассмотрены:

1. C_2 -симметричные катализаторы типа O4: введение дополнительных заместителей в 1,3-пропандиильную мостиковую группу снижает ее конформационную подвижность (рис. 1, А) [1].

2. C_2 -симметричные катализаторы саланового типа: ограничение конформационной подвижности лиганда за счет введения циклических групп для эффективного блокирования изомеризации активного в полимеризации *fac-fac* изомера катализатора в неактивную форму *mer-mer* (рис. 1, В) [2,3].

3. Псевдо- C_5 -симметричные постметаллоцены с «рукой» — аналоги C_5 -симметричных катализаторов, изомерных саланам, но с меньшим числом вращательных степеней свободы за счет замены двух 6-членных металлоциклов на более жесткие 5- и 7-членные (рис. 1, С) [4].

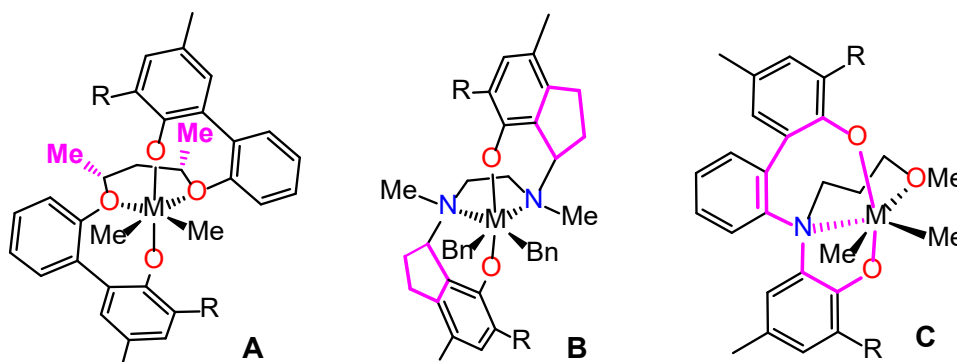


Рис. 1. Классы постметаллоценовых катализаторов с лигандами повышенной жесткости

Во всех этих случаях модификация лигандного каркаса, повышающая его жесткость, приводит к значительному росту активности и других полимеризационных характеристик

постметаллоценовых катализаторов. Полученные результаты демонстрируют широкую применимость конформационной жесткости как принципа дизайна лигандного окружения, в том числе, позволяющего раскрывать потенциал ранее недооцененных каталитических систем.

Литература:

- [1]. A. Vittoria, P. S. Kulyabin, G. Antinucci, A. N. Iashin, D. V. Uborsky, E. N. T. Cuthbert, P. H.M. Budzelaar, A. Z. Voskoboynikov, R. Cipullo, C. Ehm, V. Busico // ACS Catal. 2023. T. 13. C. 13151.
- [2]. A. Dall'Anese, P. Kulyabin, D. Uborsky, A. Vittoria, C. Ehm, R. Cipullo, P. Budzelaar, A. Voskoboynikov, V. Busico, L. Tensi, A. Macchioni, C. Zuccaccia // Inorg. Chem. 2023. T. 62. C. 16021.
- [3] D. V. Uborsky, M. I. Sharikov, G. P. Goryunov, K. M. Li, A. Dall'Anese, C. Zuccaccia, A. Vittoria, T. Iovine, G. Galasso, C. Ehm, A. Macchioni, V. Busico, A. Z. Voskoboynikov, R. Cipullo // Inorg. Chem. Front. 2023. T. 10. C. 6401.
- [4] N. Friederichs, A. Voskoboynikov, D. Uborsky, V. Busico, R. Cipullo, A. Vittoria, D. Mladentsev, G. Goryunov // PCT Int. Appl. WO2021213836, 2021.

Восстановительное гидроформилирование, катализируемое гомогенными и нанесенными системами, как перспективный способ синтеза первичных спиртов

Горбунов Д.Н.¹, Ненашева М.В.¹, Максимов А.Л.²

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 – ИХС РАН, Москва, Россия

gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Восстановительное гидроформилирование (ВГФ) позволяет получать из олефинов первичные спирты с длиной цепи C_{n+1} . В отличие от классического оксо-синтеза, который проводят в две стадии (рис. 1а), в ВГФ обе стадии – гидроформилирование и гидрирование альдегида – протекают последовательно при единой загрузке сырья и катализатора (рис. 1б).

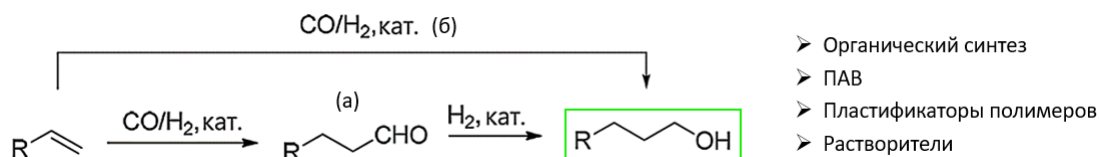


Рисунок 1. Получение первичных спиртов из олефинов в классическом двухстадийном процессе (а) и через восстановительного гидроформилирования (б)

В восстановительном ГФ активны некоторые Rh-фосфиновые, Co-фосфиновые, биметаллические Rh-Ru каталитические системы, а также системы типа Rh/третичный амин [1]. Их отличает более высокая стабильность к действию воздуха и более низкая стоимость по сравнению с Rh-фосфиновыми системами, кроме того, амины, как правило, менее токсичны. Нашей группой проведена серия работ, направленных на изучение функционирования систем типа Rh/NR₃ в восстановительном ГФ, а также созданию и испытанию новых систем такого типа (рис. 2).

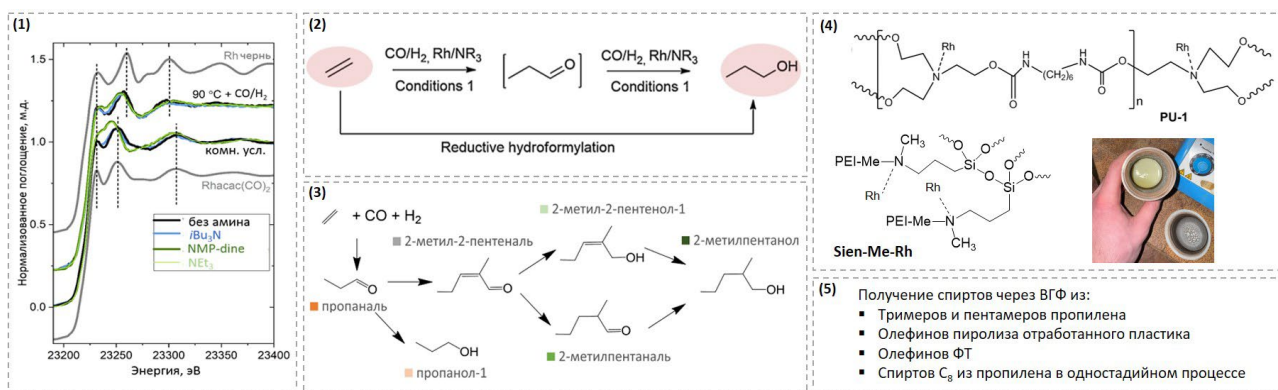


Рисунок 2. Основные исследования систем Rh/NR₃, проводимые нашей группой (1-5)

(1) Окружение родия в гомогенных системах Rh/NR₃ изучалось методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии *in situ*: установлено, что строение азотсодержащего лиганда влияет на кластеризацию родия, при этом наблюдается снижение активности системы в гидрировании альдегидов в случае лигандов, в меньшей степени препятствующих образованию связей Rh-Rh [2]. Установлено влияние как стерических особенностей строения

лиганда, так и электронного фактора на эффективность протекания стадии гидрирования альдегидов.

(2) Для восстановительного ГФ этилена нами предложены системы с низкомолекулярными высококипящими третичными аминами (тетраметил-1,3-пропандиамин, тетраметил-1,6-гександиамин) и с растворимым полимерным лигандом (метилованный полиэтиленмин). В обоих случаях продемонстрирована возможность многократного использования системы с отделением пропанола-1 методом атмосферной перегонки.

(3) Получение первичных спиртов из олефинов возможно и по другой последовательности реакций: это гидроформилирование – альдольная конденсация – гидрирование. Такой трехстадийный синтез используется в промышленности для получения 2-этилгексанола – сырья для синтеза фталатов-пластификаторов – из пропилена. Нашей группой установлено, что добавление щелочи к системам Rh/NR_3 позволяет проводить аналогичную последовательность реакций с использованием этилена в качестве субстрата в режиме тандемного процесса. Выход насыщенного спирта C_6 составлял до 50% (Рис. 2).

(4) Для синтеза высококипящих спиртов по реакции восстановительного ГФ требуется создание гетерогенных катализаторов. В рамках этой задачи, было разработано три новых типа катализаторов. Первый тип – катализаторы на основе гибридных материалов, в которых полимерные азотсодержащие фрагменты привиты на поверхность силикагеля [3]. Катализатор этого типа характеризовался значением TOF в целевом процессе 151 ч^{-1} , что превосходит многие гомогенные системы Rh/NR_3 . Достаточно высокой активностью обладал и другой гибридный катализатор, носитель для которого получали посредством гидролиза продукта взаимодействия 3-хлорпропилтриэтоксисилана с полиэтиленмином. Третий тип катализаторов – на основе полиуретанового носителя с фрагментами третичного амина – оказался менее активен, однако демонстрировал сравнительно низкое вымывание родия при многократном использовании. Катализаторы всех трех типов стабильно функционировали в ходе нескольких последовательных каталитических испытаний.

(5) В дальнейшем планируется расширение круга субстратов восстановительного ГФ в системах Rh/NR_3 , в частности, сложных промышленных олефинсодержащих смесей (тримеры пропилена, продукты синтеза Фишера-Тропша и др.), переход к пропилену в реакции гидроформилирования – конденсации– гидрирования, а также исследование возможности совмещения функционирования фосфиновых и аминных лигандов в одной системе для осуществления региоселективного восстановительного ГФ.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья» № 121031300092-6.

Литература:

- [1] Torres G.M., Frauenlob R. et al.// *Catalysis Science & Technology*. 2015. V.16, №1. P. 34-54.
- [2] Gorbunov D.N., Nenasheva M.V. et al.// *Journal of Catalysis*. 2023. V. 428. P. 115194.
- [3] Gorbunov D.N., Nenasheva M.V. et al.// *Applied Catalysis A: General*. 2021. V. 623. P. 118266.

Актуальные каталитические подходы и основные принципы дизайна макромолекул в синтезе полиэфиров и их аналогов

Ивченко П.В.^{1,2}, Нифантьев И.Э.^{1,2}, Комаров П.Д.¹, Гаврилов Д.Е.^{1,2}

1 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

2 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

phpasha1@yandex.ru; inpv@org.chem.msu.ru

Полиэфиры и их аналоги – актуальная альтернатива массовым пластикам в производстве материалов конструкционного, упаковочного и биомедицинского назначения. Основными преимуществами подобных материалов является их биоразлагаемость и биосовместимость. В ряду полиэфиров и их аналогов наибольший интерес представляют биоразлагаемые полимеры (БРП). Сырьем для получения БРП являются как продукты нефтехимического синтеза, так и органические соединения, получаемые из возобновляемых источников.

В лекции будут рассмотрены основные методы и подходы, используемые в синтезе БРП. Свойства БРП определяются химическим строением (со)полимеров, микроструктурой и архитектурой макромолекул, а также возможностью их функционализации. Дизайн катализаторов и мономеров играют ключевую роль в получении материалов с заданными характеристиками.

В первой части доклада будут рассмотрены основные типы БРП конструкционного, упаковочного и биомедицинского назначения, основные типы процессов, используемых в синтезе подобных полимеров, результаты актуальных исследований в области разработки катализаторов, мономеров и (со)полимеров на их основе. Во второй части доклада рассмотрены основные закономерности механизмов полимеризации с раскрытием цикла и каталитической поликонденсации с учетом возможной обратимости этих процессов. В заключительной части доклада обсуждаются результаты исследований, выполненных в Лаборатории металлоорганического катализа ИНХС РАН и направленных на разработку эффективных катализаторов полимеризации с раскрытием цикла [1], переэтерификации [2], дизайн полимерных материалов упаковочного [3] и биомедицинского [4] назначения, а также поиск эффективных каталитических решений по переработке "не полиолефиновых" пластиков [5].

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

- [1] Nifant'ev I.E., Shlyakhtin A.V., Bagrov V.V., Minyaev M.E., Churakov A.V., Karchevsky S.G., Birin K.P., Ivchenko P.V. // Dalton Transactions. 2017. V. 46. P. 12132-12146.
- [2] Nifant'ev I., Komarov P., Ovchinnikova V., Kiselev A., Minyaev M., Ivchenko P. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2273.
- [3] Nifant'ev I.E., Bagrov V.V., Komarov P.D., Ilyin S.O., Ivchenko P.V. // Polymers. 2022. V. 14. P. 1720.
- [4] Tavtorkin A.N., Kretov E.A., Ryndyk M.P., Nifant'ev I.E., Shlyakhtin A.V., Bagrov V.V., Vinogradov A.A., Ivchenko P.V. // Polymer Degradation and Stability. 2024. V. 227. P. 110903.
- [5] Nifant'ev I.E., Pyatakov D.A., Tavtorkin A.N., Ivchenko P.V. // Polymer Degradation and Stability. 2022. V. 202. P. 110210.

Каталитические способы получения моноолефинов.**Перспективы развития и внедрения**

Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия
lavr@ihcp.ru*

Моноолефины, этилен и пропилен, относятся к числу легких алкенов - базовых продуктов нефтехимии, спрос на которые продолжает увеличиваться из года в год. Большая их часть применяется в качестве сырья для производства крупнотоннажных полимеров, однако их также используют в процессах окисления, галогенирования, алкилирования и олигомеризации для производства широкого спектра химических веществ, в том числе компонентов моторных топлив.

Первым открытым легким алкеном стал этилен, который был получен в конце 17 века действием серной кислоты на этиловый спирт. История промышленного производства этилена началась в 1920-1940 гг., когда американские компании начали производить его путем выделения из отходящих газов коксового производства. В это время также было освоено производство этилена и пропилена методом пиролиза углеводородного сырья, который остается основным промышленным процессом получения легких алкенов и в наши дни.

Вместе с тем среди современных способов производства моноолефинов необходимо отдельно выделить каталитические методы, позволяющие получать алкены не только в смеси, но и в индивидуальном состоянии. К ним относятся процессы пиролиза в присутствии катализаторов, глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, дегидратации спиртов, метатезис алкенов и др. В качестве примера последнего можно привести процесс метатезиса легких алкенов Triolefin, который был разработан компанией Philips Petroleum Co. в 1960-х гг. и использовался для переработки пропилена в этилен и бутены-2. С изменением конъюнктуры нефтехимического рынка процесс метатезиса стал более актуальным в реверс-варианте и был адаптирован для производства пропилена (процесс ОСТ).

В работе представлен анализ как действующих в промышленности, так и перспективных для практического использования технологий и способов получения этилена и пропилена из нефтяного и газового сырья, в том числе комбинированные процессы, а также процессы на основе сырья биологического происхождения. Показано, что сегодня, как и 50 лет назад, процесс пиролиза углеводородного сырья составляет основу мирового производства моноолефинов. Использование для пиролиза легкого газового сырья и связанное с этим снижение производительности по пропилену может быть компенсировано интеграцией пиролизных мощностей с каталитическими процессами метатезиса и одностадийного превращения этилена в пропилен. Такое комбинирование технологий позволяет обеспечивать гибкое регулирование соотношения производимых моноолефинов и соответствовать рыночной конъюнктуре их потребления.

Наиболее очевидным вариантом технологии получения пропилена на базе этиленового сырья является проведение процесса в две стадии. На первой осуществляют димеризацию этилена в бутен-1. Вторая связана с протеканием реакций изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса с этиленом. С целью упрощения аппаратного оформления и снижения как капитальных, так и эксплуатационных затрат сегодня активно разрабатываются варианты одностадийного получения пропилена из этилена. Развитие исследований одностадийного получения пропилена из этилена идет в направлении поиска эффективного полифункционального катализатора, обеспечивающего реализацию соответствующих реакционных маршрутов.

В ближайшие годы еще более возрастут мощности глубокого каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций, остаточного и побочного углеводородного сырья. С учетом высокой селективности образования пропилена и специфичности сырьевого обеспечения можно ожидать, что именно этот процесс скоро станет базовым для нефтехимии и промышленности органического синтеза.

Процесс дегидрирования пропана конкурирует в своем сырьевом обеспечении с процессом пиролиза и, по-видимому, это сдерживает его распространение. Обеспечивая очень высокую селективность, он является оптимальным для предприятий, продуктовая линейка которых почти исключительно базируется на использовании пропилена как исходного вещества. Считается, что использование газового сырья на основе легких алканов не только значительно увеличивает рентабельность получения пропилена, но и позволяет решать экологические проблемы, связанные с необходимостью утилизации попутных нефтяных газов.

Получение этилена и пропилена на основе природного газа до сих пор не имеет масштабных промышленных перспектив из-за высоких капитальных и эксплуатационных затрат на производство, прежде всего связанных со стадиями предварительного получения синтез-газа и его перевода в метанол или ДМЭ. Технологии прямой конверсии природного газа в этилен и пропилен всё ещё не выходят за рамки лабораторных исследований. Возможности производства моноолефинов на основе биосырья ограничены из-за его существенно более высокой стоимости в сравнении с нефтяным и малой доступности в силу своего происхождения.

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

Гомогенные катализаторы на основе пероксополиоксокомплексов металлов жидкофазного окисления пероксидом водорода органических соединений

Пай З.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

zpai@catalysis.ru

Проведены комплексные исследования в области металлокомплексного катализа. Представлены результаты исследований по синтезу и установлению структурных характеристик эффективных катализаторов окисления органических соединений пероксидом водорода с привлечением методов: EXAFS, SAXS, ЯМР, КР и ИК-спектроскопии.

Рассмотрены возможности применения в условиях межфазного катализа бифункциональных гомогенных пероксополиоксокомплексов металлов в сочетании с органическими катионами, имеющими кватернизированный азот, на примерах реакций окисления пероксидом водорода органических соединений различных классов с получением востребованных продуктов – алифатических и ароматических эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот, а также биологически активных соединений медицинского и агропромышленного назначения.

Благодаря особенностям комплексов [1 -3], основанным на специфической структуре, они являются уникальной платформой для доставки кислорода к субстрату в ходе реакций окисления (Рис.1.).

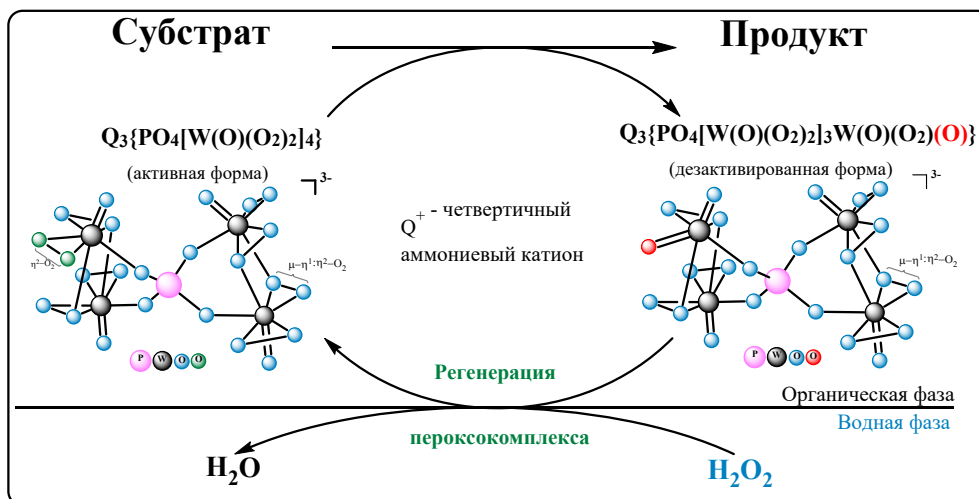


Рис. 1. Общая схема окисления органических субстратов в присутствии комплекса пероксополиоксо(вольфрамо)фосфата(3-) в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами

Стратегия интеграции межфазного и гомогенного катализа [4] дает новые возможности управления окислительными реакциями в двухфазных жидких системах для широкого круга органических соединений, позволяя:

- уменьшить количество стадий синтеза;
- осуществлять реакции в мягких условиях при $T \leq 100^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении;

КЛ-II-4

- отказаться от использования дополнительных органических растворителей, когда роль органической фазы может выполнять субстрат;
- легко отделять катализатор, когда он и продукт находятся в разных жидких фазах, либо когда получаемый продукт переходит в твердую или газообразную фазы;
- упростить технологии процессов в целом (снижение капитальных затрат, уменьшение отходов производства и др.).

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

Литература:

- [1] Egorov V.P., Maksimov A.L., Muzafarov A.M., Nifant'ev N.E., and Tsivadze A.Yu. // Vestn. Ross. Akad. Nauk. 2022. V. 92. No 2. P. 103-117.
- [2] Parmon V.N. and Adonin N.Yu. // Russ. J. Org. Chem. 2015. V. 51. No 5. P. 753-754.
- [3] Pai Z.P., Chesalov Yu.A., Berdnikova P.V. and others. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 604. P. 117786.
- [4] Pai Z.P., Parmon V.N. and Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. No 4. P. 329-361.

«Кооперативный» катализ в одnoreакторном двойном арилировании терминальных алкенов арилгалогенидами в присутствии «безлигандных» палладиевых каталитических систем

Ларина Е.В., Лагода Н.А., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
aschmidt@chem.isu.ru

β,β -диариллированные алкены представляют собой перспективные продукты тонкого органического синтеза. Одним из способов получения продуктов такого типа является так называемое двойное арилирование монозамещенных терминальных алкенов по реакции Мицороки-Хека с использованием катализаторов на основе палладия. Для «классической» реакции Мицороки-Хека, представляющей собой однократное арилирование алкенов арилгалогенидами, ранее были выдвинуты две альтернативные гипотезы механизма образования продуктов [1]. Первая из них может быть охарактеризована как линейная и предполагает последовательную активацию сочетающихся арилгалогенида и алкена внутри одного каталитического цикла в результате последовательных превращений одного типа активных палладиевых интермедиатов. Согласно второй гипотезе, активация арилгалогенида и алкена осуществляется в двух сосуществующих каталитических циклах, сопряженных стадией взаимодействия двух палладиевых интермедиатов, и, следовательно, является нелинейной с точки зрения химической кинетики.

В докладе обсуждаются результаты серии кинетических экспериментов, направленных на различение обозначенных гипотез образования продуктов реакции двойного арилирования монозамещенных алкенов арилгалогенидами в условиях использования наиболее привлекательных с практической точки зрения так называемых «безлигандных» палладиевых каталитических систем. Показано, что при использовании пары конкурирующих алкенов дифференциальная селективность по образующимся последовательно продуктам их однократного и двойного арилирования не зависит от природы арильного заместителя в арилгалогениде, являющегося общим реагентом для конкурирующих алкенов. Такой результат невозможен в случае последовательной активации арилгалогенида и алкена одним типом активных комплексов палладия, предполагаемой в рамках линейной гипотезы. Обнаруженные закономерности воспроизводились с использованием различных пар конкурирующих алкенов. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу активации арилгалогенида и алкена в реакции двойного арилирования в двух сосуществующих каталитических циклах с участием двух различных активных палладиевых частиц. Данные о раздельной активации молекул арилгалогенида и алкена в условиях процесса важны не только для формулировки правильных фундаментальных представлений о природе реализующихся в ходе катализа процессов, но и открывают новые перспективы оптимизации каталитических систем для получения продуктов одnoreакторного двойного арилирования на практике.

Благодарности: Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (Соглашение № 075-03-2023-036; код проекта FZZE-2023-0006).РФФИ, проект № 14-13-12345.

Литература:

[1] Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyaeva E.V., Schmidt E.Y., Lagoda N.A. // ChemCatChem. 2020. V. 12, P. 5523–5533.

Катализаторы для нефтегазохимии Татарстана: настоящее и перспективы

Носков А.С.

Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН», Новосибирск, Россия

noskov@catalysis.ru

Нефтегазохимический комплекс Республики Татарстан (РТ) является крупным потребителем катализаторов нефтепереработки и нефтехимии. Среднегодовое потребление катализаторов в РТ достигает 8000 тонн. Нефтеперерабатывающие заводы ежегодно используют до 2700 тонн катализаторов крекинга, гидроочистки нефтяных фракций и гидрокрекинга. Перспективными задачами для РТ по обеспечению отечественными катализаторами нефтепереработки являются: производство серы и водорода, гидродеароматизация легких газойлевых фракций. Потребность предприятий нефтехимии РТ в катализаторах превышает 5000 тонн/год, причем львиная доля приходится на катализаторы дегидрирования легких углеводородов - до 4500 тонн/год. Номенклатура необходимых в нефтехимии катализаторов достаточно велика. В первую очередь речь идет о необходимости производства отечественных катализаторов для процессов окисления этилена в этиленоксид, метанола в формальдегид и гидрирования углеводородов.

Основой для производства большинства катализаторов являются носители на базе оксида алюминия. В докладе дана оценка состояния производства в России оксида алюминия различных модификаций, что позволит планировать производство отечественных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии.

В докладе приведены примеры инновационного сотрудничества ФИЦ «Институт катализа СО РАН» с предприятиями нефтегазохимического комплекса РТ. В промышленных масштабах на предприятиях республики нашли применение стекловолоконистые катализаторы очистки отходящих газов от органических примесей. Совместно с ПАО «Татнефть» освоено и ведется тиражирование каталитической технологии утилизации сероводорода с получением элементарной серы. На ОАО «Нэфис Косметикс» был введен в эксплуатацию новый палладиевый катализатор, который обеспечил производство стеарина из отходов масложировой промышленности.

В качестве перспективных направлений научно-технического сотрудничества с предприятиями РТ отмечен ряд новых разработок. В качестве энергосберегающего способа подготовки природного газа предлагается его глубокая сероочистка на основе композитных катализаторов/адсорбентов. В докладе приводятся результаты лабораторной разработки процесса неокислительной конденсации метана в углеводороды C_{2+} . Данный процесс базируется на циклическом чередовании стадий реакции/окислительной регенерации катализатора. Рост объемов потребления пластиков обуславливает необходимость развития исследований по каталитической переработке полимерных отходов в высокотехнологическую продукцию. В докладе приводятся результаты переработки смеси пластиков (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид) в летнее и зимнее

дизельное топливо с остаточным содержанием ди- и полиароматических менее 5% масс, а примесей S, N, Cl ниже 5 ppm, что соответствует требованиям ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное ЕВРО.

Перспективным направлением в развитии производства мало- и среднетоннажных химических продуктов является использование микрореакторной техники. В докладе приводятся примеры развития методов математического моделирования для разработки микрореакторов в процессах парциального окисления. Теоретические результаты подтверждены экспериментальными данными по увеличению производительности катализаторов в микрореакторах в 8-14 раз по сравнению с традиционными реакторами трубчатого типа.

Особое внимание в докладе уделено разработке и применению цифровых технологий и математического моделирования каталитических реакторов нефтепереработки и нефтехимии. Современный уровень цифровых технологий позволяет с высокой надежностью прогнозировать показатели промышленных процессов при варьировании технологических параметров, осуществлять оптимизацию конструкций каталитических реакторов и служит основой применения методов искусственного интеллекта в химической технологии. В качестве примеров приводятся результаты разработки моделей процессов риформинга бензиновых фракций, гидроочистки дизельного топлива, гидрокрекинга вакуумного газойля, дегидрирования бутана в бутадиен в неподвижном слое катализатора и пиролиза этана в этилен.

В докладе приводятся предложения по развитию научно-технического сотрудничества с предприятиями Республики Татарстан в области производства мало- и среднетоннажной продукции, глубокой переработки легких углеводородов (прежде всего природного газа) и прикладного применения цифровых технологий в нефтегазохимическом комплексе РТ.

Влияние природы носителя молибденоксидных катализаторов превращения легких алкенов

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

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

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

Потребление легких алкенов постоянно увеличивается, что обусловлено растущим спросом на полимерные материалы, а также другие продукты нефтехимии и органического синтеза. Несмотря на то, что промышленное производство непредельных углеводородов осуществляется в основном за счет процессов пиролиза и крекинга углеводородных фракций нефтяного и газового происхождения, в настоящее время особое внимание уделяется разработке селективных способов получения алкенов, таких как дегидрирование соответствующих алканов и метатезис.

Реакции метатезиса открывают уникальные возможности для взаимных превращений алкенов, что позволяет гибко управлять их производством с учётом рыночной конъюнктуры. Так с помощью метатезиса можно перерабатывать пропилен в этилен и бутены-2 или осуществлять процесс в обратном направлении, т.е. получать пропилен. Применение этой технологии в сочетании с процессом димеризации этилена позволяет получать пропилен только из этилена. Превращение этилена в пропилен происходит в результате последовательного протекании реакций димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом.

В качестве катализаторов метатезиса алкенов известны системы на основе оксидов MoO_3 , WO_3 , Re_2O_7 , нанесенных на различные носители. Среди них молибденсодержащие каталитические системы являются наиболее перспективными для использования в процессах, основанных на реакции метатезиса алкенов, что обусловлено их высокой активностью и селективностью в мягких условиях реакции (150-200 °C) и относительно низкой стоимостью. Свойства катализаторов на основе нанесенного MoO_3 зависят от его дисперсности и фазового состояния, что определяется природой носителя, уровнем кислотных свойств последнего и степенью взаимодействия с нанесенным компонентом. Варьируя данные параметры, можно получать системы с различным состоянием и набором активных центров, катализирующих как реакции метатезиса, так и гидрирования/дегидрирования или кислотно-контролируемые превращения.

В рамках данной работы проведено исследование влияния природы носителя на физико-химические свойства, состояние активной поверхности и каталитические показатели нанесенных молибденсодержащих систем применительно к процессам превращения этилена в пропилен и метатезиса пропилена. В качестве носителей использовали силикагель, γ -оксид алюминия, боратсодержащий оксиды алюминия и циркония.

Применение физико-химических методов показало, что взаимодействие оксида молибдена с носителями, содержащими в своем составе оксид алюминия, приводит к формированию на их поверхности высокодисперсного MoO_3 со средним размером частиц до 1 нм. В катализаторах на основе боратсодержащего диоксида циркония и силикагеля, для которых взаимодействие активного компонента с носителем проявляется в меньшей степени, оксид молибдена находится в грубодисперсном состоянии. Природа носителя влияет и на кислотные свойства катализаторов. Полученные молибденсодержащие образцы отличаются по количеству и силе кислотных центров.

Установлено, что активность катализаторов в превращениях этилена и пропилена коррелирует с их кислотностью. Наиболее активными являются катализаторы на основе оксида алюминия и боратсодержащего оксида алюминия. При этом превращение этилена и пропилена в присутствии молибденокисдных катализаторов протекает по двум основным направлениям: метатезис и олигомеризация. Формирование высокодисперсных соединений молибдена и БКЦ на поверхности катализатора $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает его высокую активность в реакциях метатезиса при умеренных температурах. Увеличение количеств средних и сильных кислотных центров на поверхности катализаторов на основе боратсодержащих оксидов алюминия и циркония приводит к более интенсивному протеканию реакции олигомеризации и, соответственно, высокому выходу побочных продуктов C_{5+} .

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

Генезис активного компонента в Pt(Pd) катализаторах на алюмооксидных носителях для процессов превращения углеводородов и сырья растительного происхождения

Бельская О.Б.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

obelska@ihcp.ru

Разработка методов повышения однородности активных центров при синтезе нанесенных металлических катализаторов не теряет своей актуальности, а совершенствование и создание новых высокочувствительных методов открывает новые возможности для детального анализа протекающих на поверхности сложных взаимодействий между компонентами нанесенной системы, который необходим для решения этой сложной задачи.

Большой объем информации накоплен в ходе исследований закономерностей формирования алюмоплатиновой композиции, которая нашла широкое применение в осуществлении различных превращений, в том числе в крупнотоннажных процессах, таких как каталитический риформинг бензинов. В настоящее время не вызывает сомнений важная роль в формировании свойств готового катализатора строения и свойств промежуточных соединений, образующихся на каждом этапе многостадийного синтеза, включающего обработку носителя раствором комплексного соединения платины и последующие сушку, прокалку и восстановление водородом полученной платина-алюмооксидной композиции. При этом для получения требуемых свойств катализатора необходимо знать и учитывать физико-химическое состояние обоих участников синтеза (оксидной поверхности и раствора комплекса платины), природу процессов, происходящих на различных стадиях синтеза, и роль этих взаимодействий в формировании ключевых характеристик катализатора

В настоящей работе представлены результаты исследований, связанных с развитием представлений о механизме взаимодействия комплексных соединений платины (преимущественно $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) с алюмооксидным носителем и роли этого взаимодействия в формировании свойств платиновых катализаторов. На основании исследования состава хлоридных комплексов Pt(IV), адсорбированных на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, был предложен подход к их количественной дискриминации (на внутри- и внешнесферные комплексы) в соответствии с природой их связи с носителем. Предложены подходы к варьированию соотношения между внутри- и внешнесферными комплексами платины (IV) посредством увеличения степени гидролиза комплексов и изменения природы поверхностных ОН-групп алюмооксидного носителя. Выполнены исследования процессов трансформации адсорбированных на поверхности алюмооксидного носителя комплексов платины на стадиях сушки и высокотемпературных окислительных и восстановительных стадиях получения катализатора Pt/Al₂O₃.

Возможность целенаправленного синтеза внешне- и внутрисферных комплексов при их закреплении на других носителях продемонстрирована для системы Pt(Pd)/MgAlO_x.

КЛ-III-3

Использование особенностей структуры алюмомагниевого слоистого двойного гидроксида (СДГ) позволило с высокой селективностью осуществить закрепление платины или палладия в составе заданного типа комплексов и продемонстрировать возможность изменять, находясь в рамках одного химического состава катализатора, электронное состояние атомов Pt(Pd) в их частицах и каталитические свойства. Предложены методы модифицирования платины (палладия) в катализаторах на основе MgAl-СДГ при реализации на первой стадии синтеза закрепления внешнесферных анионных хлоридных комплексов в межслоевое пространство СДГ и введении модификатора в межслоевое пространство или в структуру гидроксидных слоев.

Влияние предложенных приемов формирования активного компонента на свойства катализаторов Pt(Pd)/Al(Mg)O_x было продемонстрировано на примерах реакций дегидроциклизации n-гептана, дегидрирования пропана и гидрирования фурфурола.

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

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**Секция 1. Каталитические системы для процессов
полимеризации олефинов и диенов**

УД-I-1 ÷ УД-I-26

**Секция 2. Каталитические системы для процессов
нефтехимии и тонкого органического синтеза**

УД-II-1 ÷ УД-II-12

**Секция 3. Каталитические системы для процессов
нефтепереработки**

УД-III-1 ÷ УД-III-9

Особенности газофазной полимеризации в режиме конденсации при синтезе полиэтилена

Байда А.А., Салахов И.И., Паклюсев М.Г., Сулейманов С.М.

ООО «СИБУР ЦСПО», Центр пилотирования технологий, Тобольск, Россия

bidaaaa@tobolsk.sibur.ru

Полиэтилен является одним из самых крупнотоннажных полимеров. На производство полиэтилена приходится более 30% мирового рынка полимеров [1]. В промышленности для получения полиэтилена наибольшее распространение получили три основных процесса каталитической полимеризации: газофазный, суспензионный и растворный. Газофазная полимеризация занимает более 70% производственных мощностей для получения линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и более 25% для получения полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Полимеризация в газовой фазе является наиболее энергетически и экономически более выгодной по сравнению с растворными и суспензионными процессами. Газофазная полимеризация осуществляется в вертикальных реакторах в псевдоожиженном слое порошка полимера и катализатора через которые непрерывно проходит газ, насыщенный мономерами, водородом, азотом. Газ проходит через псевдоожиженный слой, частично забирает тепло реакции, выходит сверху реактора, затем охлаждается в теплообменнике и далее с помощью компрессора снова подается в нижнюю часть реактора. Преимуществами газофазной полимеризации являются относительная простота процесса, возможность достижения высоких производительностей и широкий ассортимент выпускаемых продуктов. Основным недостатком газофазной полимеризации являются трудности отвода тепла реакции полимеризации. Отвод тепла на границе раздела «частица полимера»/«реакционный газ» происходит в конвективном режиме с низкими коэффициентами отдачи/передачи тепла. Увеличение производительности от 25 т/ч и выше для одного реактора приводит к существенному возрастанию капитальных и энергетических затрат, связанных с отводом тепла. С целью улучшения отвода тепла из реакционной зоны в состав постоянно циркулирующей газовой фазы дополнительно вводятся агенты конденсации, которые представляют собой инертные низкокипящие углеводороды (пропан, изобутан, изопентан и др.) [2]. За счет ввода инертных компонентов увеличивается точка росы циркулирующего газа и проходя через теплообменник газ частично конденсируется и охлаждается. Далее охлажденный газ с конденсатом вновь направляется в реактор где происходит испарение жидкости. В результате конденсации и испарения эффективность процесса передачи тепла увеличивается на несколько порядков. В дополнение к охлаждающей способности реактора агенты конденсации влияют на многие аспекты процесса, производительность, стабильность работы реактора и свойства полимера [3].

Целью данной работы являлся анализ и выявление ключевых технологических параметров и их особенностей, оказывающих наибольшее влияние на процесс газофазной полимеризации в режиме конденсации. По результатам работы определены ключевые

факторы перехода в режим конденсации, связанные с увеличением содержания агента конденсации, изменения скорости псевдооживления и производительности.

Литература:

- [1] Макарян И.А., Седов И.В. Анализ состояния и перспектив развития рынка промышленных катализаторов для производства полиолефинов. Рос. хим. ж, 2018, т. LXII, № 3. С. 39-62.
- [2] Пат. РФ. 2 198 184. Способ полимеризации. Заявитель: БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД / Лаланн-Манье К.В., Сулье Б.П., Дэр Э.Д., Изнارد Жан-Пьер. Оpubл. 10.02.2003.
- [3] Rita Ferreira Alves, Tommaso Casalini, Giuseppe Storti, Timothy Mckenna. Gas-phase Polyethylene Reactors -A Critical Review of Modelling Approaches. Macromolecular Reaction Engineering, Wiley- VCH Verlag, In press, 15, pp.2000059. hal-03152392.

Сополимеризация пропилена с этиленом на титан-магниевых катализаторах: влияние морфологии катализатора и состава внутреннего стереорегулирующего донора

Гаркуль А.С., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
a_garkul@catalysis.ru

Статистические сополимеры пропилена с этиленом с содержанием этилена 2-5 мол. % составляют значительную долю производимого полипропилена.

В настоящей работе исследована сополимеризация пропилена с этиленом на современных титан-магниевых катализаторах (ТМК), содержащих в своем составе различные стереорегулирующие электронодонорные соединения (внутренние доноры): ди-*n*-бутилфталат (ТМК-Ф), диэтил 2,3-диизобутил сукцинат (ТМК-С) и 2-изопропил-2-изопентил 1,3-диметоксипропан (ТМК-Д). Получены данные о влиянии размера частиц и пористой структуры катализатора, а также состава внутреннего донора на константу сополимеризации r_2 , характеризующую сополимеризующую способность катализатора при сополимеризации пропилена с этиленом. Установлено, что катализатор, содержащий в своем составе сукцинатный внутренний донор, имеет более высокую сополимеризующую способность (более низкую величину r_2) по сравнению с другими ТМК. В тоже время константа сополимеризации r_1 этилена с пропиленом на этих катализаторах не зависит от состава внутреннего донора. Изучена молекулярная структура полученных статистических сополимеров пропилена с этиленом (4-5 мол. % этилена). С использованием метода *p*-TREF сополимеры были разделены на пять фракций (F1-F2) с различной молекулярной массой и различной изотактичностью. Показано, что большая часть полученных сополимеров (высокомолекулярные фракции F3-F5) являются однородным по содержанию этилена, в отличие от низкомолекулярных фракциях F1-F2, которые содержат более высокое количество этилена. С использованием метода ^{13}C ЯМР получены данные о молекулярной структуре фракций F1 и F2, полученных на катализаторах ТМК-Ф, ТМК-Д и ТМК-С.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-90-01001.

2-Алкил-2-пинанил-1,3-диметоксипропаны - новые внутренние стереорегулирующие доноры в составе титан-магниевых катализаторов полимеризации пропилена

Нечепуренко И.В.^{1,2}, Барабанов А.А.², Захаров В.А.², Мацько М.А.², Волчо К.П.¹,
Салахутдинов Н.Ф.¹

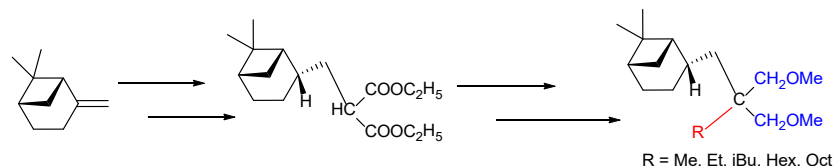
1 – Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

niv@nioch.nsc.ru

Важнейшим компонентом современных высокоактивных титан-магниевых катализаторов полимеризации пропилена являются входящие в их состав стереорегулирующие электронодонорные соединения (внутренние доноры – ID), которые обеспечивают высокую стереоспецифичность этих катализаторов. Состав внутренних доноров влияет также на молекулярно-массовое распределение (ММР) получаемого полипропилена и варьирование состава ID позволяет получать полимеры с различным требуемым ММР. Среди используемых в настоящее время внутренних доноров широкое применение нашли 2,2-диалкил-1,3-диметоксипропаны.

Нами найден новый подход к синтезу этих внутренних доноров и разработана оригинальная методика синтеза 2,2-диалкил-1,3-диметоксипропанов, которые включают в свой состав в качестве одного из алкильных заместителей природный структурный фрагмент – пинанильную группу. При этом синтез проводится с использованием доступного природного соединения – β -пинена [1,2].



С использованием полученных 2-алкил-2-пинанил-1,3-диметоксипропанов в качестве внутренних доноров нами приготовлены нанесенные титан-магниевые катализаторы. Эти катализаторы имеют высокую активность и стереоспецифичность при полимеризации пропилена как в присутствии, так и в отсутствие внешних стереорегулирующих доноров. Преимуществом найденных нами новых внутренних доноров по сравнению с известными 2,2-диалкил-1,3-диметоксипропанами является возможность получения полипропилена с различной полидисперсностью (величиной $M_w/M_n = 3.4-4.6$) за счет варьирования алкильной группы R в структуре внутреннего донора [2].

Литература:

- [1] Нечепуренко И.В., Барабанов А.А., Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Волчо К.П., Захаров В.А., Мацько М.А., Салахутдинов Н.Ф. // Патент RU2819723C1, 2024.
[2] Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А., Нечепуренко И.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф. // Патент RU2839765C1, 2025.

C₂-симметричные пиридин-бис(фениленфенолятные) пост-металлоцены: жесткость лиганда предотвращает потерю селективности в полимеризации пропилена при повышенных температурах

Горюнов Г.П.¹, Шариков М.И.¹, Яшин А.Н.¹, Уборский Д.В.¹, Воскобойников А.З.¹,
Хагадорн Дж.Р.², Канич Дж. А. М.²

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

2 – ExxonMobil Chemical Company, 5200 Bayway Dr., Baytown, TX 77520, США
gorynov@org.chem.msu.ru

Разработка современных современных молекулярных (одноцентровых) катализаторов (со)полимеризации олефинов (металлоценов и постметаллоценов) требует рационального подхода к конструированию лигандного окружения, в частности, с использованием вычислительных и/или механистических методов. Для высокотемпературных процессов (со)полимеризации, широко востребованных в промышленности, было показано, что на показатели эффективности молекулярных катализаторов, например, на молекулярную массу получаемого полиолефина или стерео/региоселективность, важные для полимеризации пропилена, положительно влияет структурная жесткость лигандного каркаса [1,2]. Нами было разработано новое семейство высокоактивных катализаторов (со)полимеризации олефинов на основе C₂-симметричных постметаллоценовых комплексов циркония и гафния, содержащих жесткие тридентатные пиридин-бис(фениленфенолятные) лиганды.

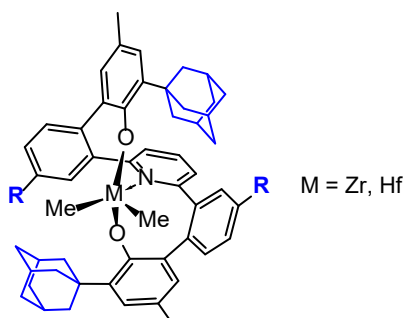


Рис. 1. Пиридин-бис(фениленфенолятные) комплексы циркония и гафния

Строение лигандного каркаса, характеризующегося минимальным числом вращательных степеней свободы фрагментов лиганда, и последующая оптимизация структуры лиганда, включая изменение объема стерического окружения каталитического центра, а также модификацию пространственно-удаленных фрагментов лиганда, позволили разработать катализаторы, демонстрирующие наименьшее падение температуры плавления полипропилена, полученного при более высокой температуре (70 °C → 100 °C и выше) по сравнению со всеми известными молекулярными катализаторами, для которых к настоящему времени опубликованы соответствующие данные.

Литература:

- [1] Goryunov, G. P., Sharikov, M. I., Iashin, A. N., Canich, J. A. M., Mattler, S. J., Hagadorn, J. R., Uborsky, D. V., Voskoboynikov, A. Z. // ACS Catalysis. 2021. Т. 11. С. 8079.
- [2] Kulyabin, P. S., Goryunov, G. P., Sharikov, M. I., Izmer, V. V., Vittoria, A., Budzelaar, P. H. M., Busico, V., Voskoboynikov, A. Z., Ehm, C., Cipullo, R., Uborsky, D. V. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Т. 143. С. 7641.

Металлорганические каркасы, как перспективные носители катализаторов полимеризации олефинов

Александров Е.В.
МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
aleksandrov_ev1@mail.ru

Инкапсуляция молекулярных (гомогенных) катализаторов на поверхность гетерогенного носителя может значительно улучшить их производительность в полимеризации олефинов. Однако, для достижения высокой каталитической активности и выхода (селективности) продукта, существует необходимость в разработке носителей катализаторов с четко определенной структурой и хорошей совместимостью. После первых демонстраций эффективности и универсальности металлорганических каркасов (МОК) в получении ПЭ, ПП, ПЭТФ и др. полимеров открывается обширное пространство для будущих исследований стереоселективной полимеризации более сложных систем. МОК еще не достигли коммерциализации и внедрения в промышленные процессы в качестве катализаторов полимеризации. Однако, в области производства полимеров будущее их возможной реализации выглядит перспективным, поскольку они конкурируют с текущими промышленными катализаторами по активности и селективности. Заглядывая вперед, можно сказать, что пространство для дизайна и потенциал для будущих исследований широки благодаря широким возможностям настройки состава и структуры МОК под требуемые приложения. При этом, катализаторами полимеризации на основе МОК в РФ систематически еще не занимались.

В данном докладе, основываясь на опыте автора в кристаллохимическом изучении МОК [1-6] и анализа литературы, будет обсужден потенциальный вклад подходов геометрико-топологического дизайна материалов в область гетерогенного катализа полимеризации олефинов на МОК и водородно-связанных органических каркасах.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке ООО “СИБУР-Инновации”.

Литература:

- [1] Zhang Y., Sokolov A.V., Vologzhanina A.V., Sudakova T.V., Wang J., Alexandrov E.V. // Materials Chemistry and Physics. 2024. V. 325. N. 129804.
- [2] Karve V.V., Nekrasova N.A., Asgari M., Trukhina O., Kochetygov I., Abedini H., Yang S., Alexandrov E.V., Luterbacher J., Queen W.L. // Chemistry of Materials. 2022. V. 34. N. 22. P. 9854–9864.
- [3] Onuchak L.A., Kopytin K.A., Kuraeva Y.G., Pariichuk M.Yu., Martina Yu.V., Vinogradov N.A., Alexandrov E.V. // Journal of Chromatography A. 2022. V. 1679. N. 463373.
- [4] Yin Q., Alexandrov E.V., Si D.-H., Huang Q.-Q., Fang Z.-B., Zhang Y., Zhang A.-A., Qin W.-K., Li Y.-L., Liu T.-F., Proserpio D.M. // Angewandte Chemie International Edition. 2022. V. 61. N. e202115854.
- [5] Александров Е.В., Шевченко А.П., Некрасова Н.А., Блатов В.А. // Успехи химии. 2022. V. 91. N. RCR5032.
- [6] Nicholas T.C., Alexandrov E.V., Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M., Goodwin A.L., Deringer V.L. // Chemistry of Materials. V. 2021. N. 33. P. 8289–8300.

Исследование взаимодействия внешнего донора с титанмагниевым катализатором, содержащим диэтил-2,3-диизобутилсукцинат

Маслов Д.К., Воронцова Л.В., Микенас Т.Б., Барабанов А.А., Захаров В.А.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа

им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия
maslovdk@catalysis.ru

Известно, что такие внутренние доноры как диалкилфталаты и диалкилсукцинаты частично удаляются из состава титанмагневых катализаторов (ТМК) в процессе полимеризации при взаимодействии с сокатализатором (AlEt_3), что приводит к снижению изотактичности получаемого полипропилена (ПП). Поэтому при полимеризации пропилена на ТМК в реакционную среду дополнительно вводится внешний стереорегулирующий донор (диалкилдиметоксисилан).

Нами с использованием методов химического анализа и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения исследовано взаимодействие ТМК, содержащего в качестве внутреннего донора диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (ДЭДИБС) с внешним донором циклогексилметилдиметоксисилан (ЦГМДМС) в присутствии и отсутствии сокатализатора (AlEt_3). Дополнительно было изучено взаимодействие ЦГМДМС и диэтил-2,3-диизобутилсукцинатом с модельным носителем – высокодисперсным $\delta\text{-MgCl}_2$ в присутствии и отсутствии AlEt_3 .

Было найдено, что внутренний и внешний доноры адсорбируются на хлориде магния в сопоставимых количествах. В то же время, при совместной обработке хлорида магния внешним и внутренним донорами происходила адсорбция только ДЭДИБС. Обработка внешним донором ТМК или $\delta\text{-MgCl}_2$ с нанесённым ДЭДИБС также не приводит к закреплению ЦГМДМС. Взаимодействие образца $\delta\text{-MgCl}_2/\text{ДЭДИБС}$ и ТМК, содержащего ДЭДИБС, с ТЭА приводит к удалению значительной части внутреннего донора (40-50%) из этих образцов. Взаимодействие образца $\delta\text{-MgCl}_2/\text{ДЭДИБС}$ и ТМК, содержащего ДЭДИБС, со смесью ТЭА/ЦГМДМС приводит к ещё более заметному удалению внутреннего донора из этих образцов (60-80%) и закреплению ЦГМДМС. Мольное отношение ED/ID в этих образцах составляет 0.6 – 1.

В работе также представлены данные инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, характеризующие состояние внутреннего и внешнего доноров, закреплённых на поверхности модельного $\delta\text{-MgCl}_2$ и ТМК.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 23-90-01001.

Каталитические системы металлоцен/арилоксид алкилалюминия для получения этилен-пропиленовых сополимеров

Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Жарков И.В., Капашаров А.Т.,
Бравая Н.М.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черногловка, Россия
fine@icp.ac.ru; fevgeny@mail.ru

Металлоценовые и пост-металлоценовые каталитические системы на основе комплексов переходных металлов IVB Группы в настоящее время являются наиболее эффективными катализаторами для получения сополимеров этилена с пропиленом различного состава, характеристиками и свойствами[1]. Для получения этилен-пропиленовых сополимеров с заданными свойствами применяют металлоценовые и пост-металлоценовые катализаторы, активированные метилалюмоксаном (MAO). Однако достоинства MAO, как активатора, на практике частично ограничиваются его недостатками, такими как: высокая стоимость при необходимости использования при высоком молярном избытке к прекатализатору (до 10^3 – 10^4 моль/моль), неустойчивостью при длительном хранении, приводящей к снижению активирующей способности активатора и невоспроизводимости характеристик получаемого полимера. Важной задачей является разработка новых эффективных и дешевых активаторов и создание каталитических систем с их участием.

Ранее в наших работах были разработаны [2,3] новые эффективные активаторы металлоценовых катализаторов – арилоксиды алкилалюминия (алкил=изобутил, октил). С применением арилоксидов алкилалюминия созданы новые металлоценовые каталитические системы для полимеризации этилена и пропилена. Достоинствами систем являются: высокая и сопоставимая с MAO-активированными катализаторами активность в процессах полимеризации в толуоле и в среде алифатических углеводородов; применение низких молярных избытков легко синтезируемых из доступных и дешевых компонентов, устойчивых при хранении арилоксиалкилалюминиевых активаторов ($Al/M \sim 10^2$). Актуальной задачей являлось исследовать каталитические системы с арилоксидами алкилалюминиевыми активаторами в процессах синтеза этилен—пропиленовых сополимеров и выявить взаимосвязь между составом и строением компонентов системы, характеристиками и свойствами полимерных продуктов.

В докладе будут представлены результаты, демонстрирующие влияние строения металлоценов и арилоксидов алкилалюминия на активность каталитических систем, состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, которые, в свою очередь, определяют физико-механические свойства полимерных образцов. Показано, что применением различных типов компонентов системы (металлоцен, активатор) можно регулировать активность каталитической системы (от 70 до 4600 кг сополимера/моль $M^* \cdot ч \cdot атм$), содержание сомономеров в сополимерах (П от 0 до 39 вес. %), молекулярные массы ($M_w=60$ – 500 кDa), прочность на разрыв (2– 20 МПа) и удлинение при разрыве (100 – 1000%) сополимеров. Полученные результаты указывают на перспективность применения

каталитических систем для получения этилен/пропиленовых сополимеров с широким набором свойств.

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. Регистрации 124013000722-8.

Литература:

- [1] Bravaya N.M., Faingol'd E.E., Sanginov E.A., Badamshina E.R.//Catalysts. 2022. V. 12. P. 704.
- [2] Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I.// J.Appl.Polym.Sci. 2016 V.133. P.43276.
- [3] Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Bravaya N.M., Panin A.N., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Shilov G.V. J. Organomet. Chem. 2018 V. 871. P. 86.

Получение и свойства композитов на основе полипропилена и наноуглеродных наполнителей

Палазник О.М.¹, Недорезова П.М.¹, Крашенинников В.Г.¹, Шевченко В.Г.², Клямкина А.Н.¹,
Монахова Т.В.³

1 – Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, Россия

2 – Федеральное государственное учреждение Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

3 – Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт биохимической
физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
polned@mail.ru

Углеродные нанотрубки и графеновые наночастицы вызывают интерес как наполнители к полимерным материалам, благодаря своим уникальным физическим свойствам – электропроводности, теплопроводности, механической прочности, высокой площади поверхности. Сочетание этих наночастиц в составе наполнителя может оказывать синергетический эффект на свойства полимерных композитов.

В работе методом полимеризации *in situ* в среде жидкого мономера с использованием гомогенного изоспецифического металлоценового катализатора $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$, активированного метилалюмоксаном, были получены композиты на основе ПП с использованием гибридного углеродного наполнителя, состоящего из одностенных УНТ (ОУНТ) и графеновых нанопластин (ТРОГ) в различных соотношениях. Величина удельной поверхности наполнителей 600 – 900 м²/г [1].

Исследовано влияние используемых наночастиц как на процесс синтеза полимера, так и на свойства полученных композитов. Показано, что значение активности каталитической системы сохраняется достаточно высоким, что позволяет в широких пределах варьировать состав получаемых материалов. Наибольшее значение активности наблюдается при соотношениях катализатора к наполнителю около $1,0\text{-}1,1 \times 10^{-8}$ мольZr/мг. Увеличение или уменьшение содержания металлоцена на поверхности наполнителя приводит к уменьшению активности каталитической системы. Полипропилен, синтезированный на поверхности наполнителей, характеризуется высокой стереорегулярностью, величина макротаكتичности близка к значению для ненаполненного полимера и составляет 0,89-0,9.

Из СЭМ-микрофотографий порошка композита видно, что полимер представляет кустообразную структуру, типичную для металлоценового полимера, синтезированного на поверхности наполнителя (рис.1).

Данные ДСК указывают, что полимеры имеют достаточно высокую $T_{пл}$, равную 160-163°C. Введение углеродных наполнителей приводит к некоторому уменьшению кристалличности полимера. Уменьшение энтальпии плавления может быть вызвано ростом дефектности кристаллической структуры ПП, синтезируемого на наночастицах. В присутствии нанонаполнителей наблюдается уширение пика плавления, обусловленное тем, что частицы наполнителя могут различаться по нуклеирующей способности и затрудняют образование

больших кристаллитов ПП. Наблюдается также уширение и пика кристаллизации, особенно заметное при низких содержаниях наночастиц.

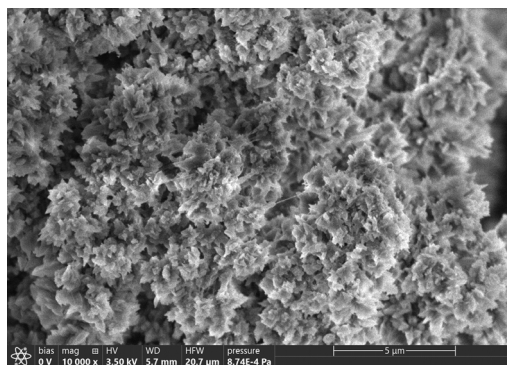


Рис. 1. СЭМ-микрофотография порошка ИПП/ТРОГ+ОУНТ (1,5 мас.%)

Было показано, что все углеродные нанонаполнители являются ингибиторами термоокислительной деструкции ПП. Исследование устойчивости к термоокислению металлоценового ПП, наполненного бинарными углеродными наночастицами, показало, что более устойчивы к окислению образцы композитов с содержанием наполнителя 1 мас.% и выше. При этом индукционный период термоокислительной деструкции увеличивается почти в 2 раза, по сравнению с чистым ПП, скорость окисления падает в 1,5-2 раза. Повышение концентрации углеродных наночастиц приводит к некоторому снижению эффективности наполнителя как ингибитора термоокисления. Сделано предположение, что возможными причинами является как увеличение агломерации частиц наполнителя, так и снижение молекулярной подвижности ПП вблизи их поверхности. Для изучения природы слоя полимера на поверхности носителя проведено исследование свойств ПП/ОУНТ с использованием методики спинового зонда. Показано, что области полимера вблизи наполнителя значительно менее подвижны, чем основная масса полимера [2].

Для ИПП, композитов ИПП/ТРОГ и ИПП/ОУНТ и ИПП/ТРОГ+ОУНТ определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах. Показано, что коэффициент отражения уменьшается с ростом концентрации наполнителей. Несмотря на малую толщину пленок (200 мкм), коэффициент отражения достигает значения - 2,1 дБ или 62%. Образцы с ОУНТ имеют меньший коэффициент отражения, чем образцы с ТРОГ. Композиты, содержащие небольшую долю ОУНТ по отношению к графеновым пластинам, имеют коэффициент отражения, близкий к композитам, наполненным ОУНТ [3].

Литература:

- [1]. Palaznik O. M., Nedorezova P. M., Shevchenko V. G., Krashenninnikov V. G., Klyamkina A. N., Monakhova T. V., Gulina A. A., and Arbuzov A. A. // Polymer Science. Series B. 2023. V. 65. № 6. P. 935–945.
- [2]. Yankova T. S., Chumakova N. A., Nedorezova P. M., Palaznik O. M., and Kokorin A. I. // Polymer Science. Series A. 2024. V. 66. № 1. P. 121–128.
- [3]. Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Палазник О.М., Шевченко В.Г. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2024. Т. 66. № 2. С. 55–73.

Влияние режима термообработки и типа мезопористого силикагеля на свойства металлоценового катализатора на фторированном активирующем носителе в сополимеризации этилена без использования MAO

Костомарова О.Д.^{1,2}, Колосов Н.А.¹, Зубкевич С.В.¹, Нифантьев И.Э.^{2,3}, Комаров П.Д.²

1 – ООО "СИБУР-ИННОВАЦИИ", Казань, Россия

2 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

3 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

kostomarovad@niost.sibur.ru

Полиэтилен (ПЭ) является самым массовым продуктом мировой нефтехимической индустрии с объемом производства ~110 млн. тонн в год [1]. В синтезе линейных полиэтиленов низкой плотности (ЛПЭНП) широко применяются суппортированные металлоценовые катализаторы, использование которых обеспечивает высокую композиционную однородность сополимера [2]. Приготовление суппортированных катализаторов основано на активации мезопористых силикагелей ($mSiO_2$) метилалюмоксаном (MAO) с последующей обработкой раствором прекатализатора. Альтернативой $mSiO_2$ /MAO являются т.н. "активирующие" носители, содержащие кислотные центры, например, $>Al-F$ [3], не требующие использования MAO (рис. 1).

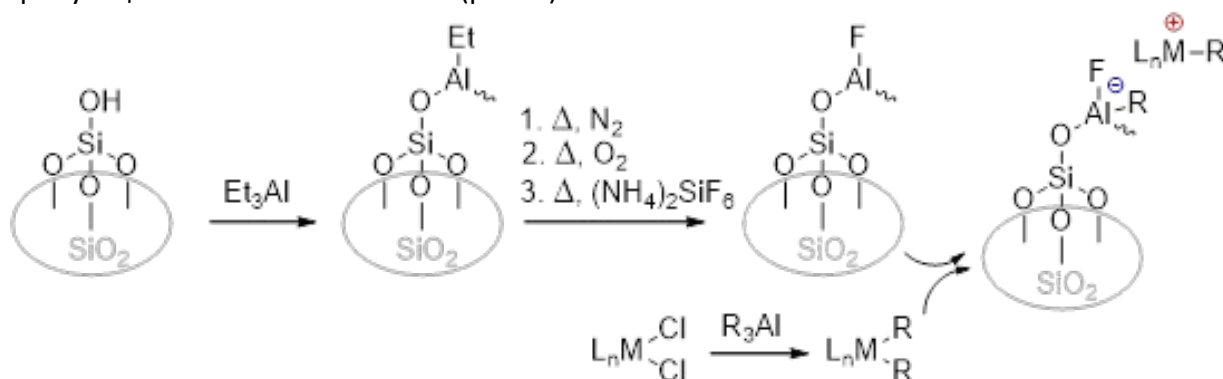


Рис. 1. Схема синтеза фторированного активирующего носителя и образования металлоценового катализатора

Изучение предварительной термообработки мезопористого силикагеля ES70 выявило обратную зависимость каталитической производительности нанесенного катализатора на основе $(\eta^5-BuC_5H_4)_2ZrCl_2/Et_3Al$ от температуры в сополимеризации этилена с гексеном-1 при постоянстве характеристик образующегося ЛПЭНП. Сравнительное изучение пяти силикагелей с различной морфологией выявило важность размерности микропор для обеспечения высокой активности, причем приготовленные с использованием активирующих носителей катализаторы превосходили по производительности катализатор сравнения, полученный стандартным методом, с использованием MAO.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

- [1] Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. // Sustainable Materials and Technologies. 2020. V. 25. P. e00188.
- [2] Chum P.S., Swogger K.W. // Progress in Polymer Science. 2008. V. 33. P. 797–819.
- [3] Nifant'ev I.E., Komarov P.D., Kostomarova O.D., Kolosov N.A., Ivchenko P.V. // Polymers. 2023. V. 15. P. 3095.

Исследование влияния состава и способов приготовления титан-магниевого катализатора на носителе – силикагеле на их сополимеризующую способность и молекулярно-массовые характеристики полиэтилена и сополимеров этилена с гексеном-1

Кайда А.С., Микенас Т.Б., Захаров В.А., Мацько М.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
a-kayda@mail.ru

Нанесенные катализаторы, содержащие титан-магниевую компоненту на силикагеле (ТМК/ ТМК/SiO₂) широко используются для производства линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), являющимся сополимером этилена с α -олефинами. Эти катализаторы могут быть приготовлены различными методами [1]. Известно также, что титан-магниевый катализатор с размером частиц 40-50 мкм, не содержащий силикагеля, может быть использован для получения ЛПЭНП газофазным методом.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при использовании двух вариантов нанесенных катализаторов ТМК/SiO₂, приготовленных различными методами, и нанесенного катализатора TiCl₄/MgCl₂ с размером частиц 40 мкм в полимеризации этилена при варьировании содержания водорода, и в сополимеризации этилена с гексеном-1 при варьировании содержания гексена-1.

В результате проведенных исследований установлено, что катализатор ТМК/SiO₂(I), полученный по методу I, взаимодействием SiO₂ с диалкилом магния с последующей обработкой носителя TiCl₄, имеет активность в гомополимеризации этилена почти в 4-6 раз превышающую активность катализатора ТМК/SiO₂(II), полученного по методу II, взаимодействием SiO₂, с закрепленным на его поверхности дихлоридом магния, с раствором в ТГФ комплекса TiCl₃·2MgCl₂. При этом ТМК/SiO₂(II) немного лучше (в 1.5 раза) регулирует индекс текучести расплава (ИР) водородом, а также имеет повышенную сополимеризующую способность и позволяет получать полимеры с более высокой насыпной плотностью (НП).

Также проведены сравнительные исследования стандартного ТМК (TiCl₄/MgCl₂) и оптимального катализатора ТМК/SiO₂. Для всех катализаторов оценены константы переноса цепи с водородом и константы сополимеризации этилена с гексеном-1 (r_1).

Литература:

[1] Pullukat T.J., Hoff R.E. // Catalysis Reviews - Science and Engineering 1999, V. 41(3–4). P. 389–428.

Высоконаполненные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и бора: нейтронно-защитные и механические свойства

Маклакова И.А.¹, Стрепетов А.Н.², Гринев В.Г.¹, Незванов А.Ю.³, Крашенинников В.Г.¹,
Ленник С.Г.⁴, Кудинова О.И.¹, Новокшенова Л.А.¹

*1 – Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия*

2 – НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

3 – Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

*4 – Институт ядерной физики, Алматы, Республика Казахстан
maklakosha@yandex.ru*

В настоящее время в качестве нейтронной защиты наиболее часто применяются композиционные материалы на основе полиэтилена (ПЭ) и аморфного бора. В такой защите быстрые нейтроны замедляются до тепловых в результате упругого рассеяния на ядрах водорода и поглощаются в результате реакции с ядрами бора. Композиты производят технологией механического смешения компонентов в расплаве полимера, позволяющей вводить в полиэтилен, как правило, не более 30 мас.% (обычно, 3-10 мас.%) функционального наполнителя. Дальнейшее повышение степени наполнения приводит к существенной потере прочности материала. Поэтому, выпускаемые в настоящее время композиционные материалы обладают недостаточным на сегодняшний день уровнем радиационной защиты для целого ряда областей применения.

В данной работе для получения радиационно-защитных композиционных материалов в качестве полимерной матрицы использован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой $3 \cdot 10^6$ г/моль. Благодаря большой длине молекулярной цепи и структурным особенностям он обладает уникальным комплексом свойств. Для введения бора в СВМПЭ матрицу применен метод полимеризационного наполнения, позволяющий получать высоконаполненные композиты с равномерным распределением наполнителя в матрице. Синтезированы композиты с содержанием бора от 20 до 73 мас.% (10 – 52 об.%).

Исследования показали, что характеристики нейтронной защиты синтезированных композитов увеличиваются с ростом содержания бора и существенно превышают характеристики обычно применяемых материалов ПЭ-бор.

Деформационно-прочностные свойства композитов при сжатии превосходят значения для ненаполненного СВМПЭ – в два раза в случае композита с 50 мас.% бора.

Динамический модуль упругости исследуемых композитов превосходит модуль СВМПЭ во всем температурном диапазоне. Значительно повышается теплостойкость материала.

Сочетание матрицы из СВМПЭ и метода полимеризационного наполнения позволяют получить высоконаполненные композиты, совмещающие высокие характеристики нейтронной защиты с высокой прочностью при сжатии и способностью к пластической деформации.

Благодарности: Работа выполнена по Госзаданию ФИЦ ХФ РАН FFZE-2025-0030.

Разработка и исследование бикомпонентных нанесенных катализаторов, содержащих бис (имино) пиридинный комплекс Fe(II) и оксид хрома на силикагеле, модифицированном алюминием, титаном и ванадием

Семиколенова Н.В., Ученова Ю.В., Мацько М.А., Захаров В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
nvsemiko@catalysis.ru*

В настоящее время разработка бикомпонентных катализаторов, позволяющих получать бимодальный полиэтилен с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками и оптимальным распределением разветвлений при сополимеризации этилена с α -олефинами является важной и актуальной задачей.

В данной работе получены данные о возможности получения бикомпонентного катализатора, содержащего в качестве активных компонентов оксид хрома (CrO_3) и 2,6-бис[1-2,6-диметилфенилимино)этил]пиридиновый комплекс Fe(II) ($\text{Me}_2\text{-LFeCl}_2$), нанесенные на силикагель и носители, полученные модификацией силикагеля соединениями алюминия и титана ($\text{SiO}_2(\text{M})$). Нанесением на $\text{SiO}_2(\text{M})$ CrO_3 и $\text{Me}_2\text{-LFeCl}_2$ были приготовлены и исследованы катализаторы, содержащие индивидуально каждый из активных компонентов, а также бикомпонентные системы. Получены данные о составе и активности катализаторов $\text{Me}_2\text{-LFeCl}_2/\text{SiO}_2(\text{M})$ и $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2(\text{M})$ и молекулярно-массовых характеристиках полиэтилена (ПЭ), образующегося в присутствии этих катализаторов. Изучено влияние условий полимеризации на активность этих катализаторов и определены факторы, влияющие на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полученного ПЭ.

Приготовлены бикомпонентные катализаторы $\text{Me}_2\text{-LFeCl}_2/\text{CrO}_3/\text{SiO}_2(\text{M})$ и получены данные о молекулярно-массовых характеристиках сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на этих катализаторах. Показана возможность регулирования характера распределения разветвлений в сополимерах, образующихся в присутствии бикомпонентных катализаторов.

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

Перспективные одноцентровые катализаторы (со)полимеризации этилена на основе полусэндвичевых комплексов Cr(III)

Овчинникова В.И.^{1,2}, Нифантьев И.Э.^{1,2}, Комаров П.Д.¹, Поляков А.М.¹, Ивченко П.В.^{1,2}

1 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

2 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

valeriya.160001@gmail.com

Хромовый катализ широко применяется в полиолефиновой индустрии, порядка трети производимых промышленностью полиэтиленов (ПЭ) производится с использованием оксидно-хромовых катализаторов [1], также успешно внедрены гомогенные катализаторы три/тетрамеризации этилена [2]. Вместе с тем, каталитический потенциал полусэндвичевых комплексов Cr(III) (рис. 1а), изучаемых с начала 2000-х гг. [3], до сих пор не раскрыт. Считается, что подобные комплексы обладают низкой термической стабильностью и малоприменимы в составе нанесенных катализаторов, востребованных промышленностью.

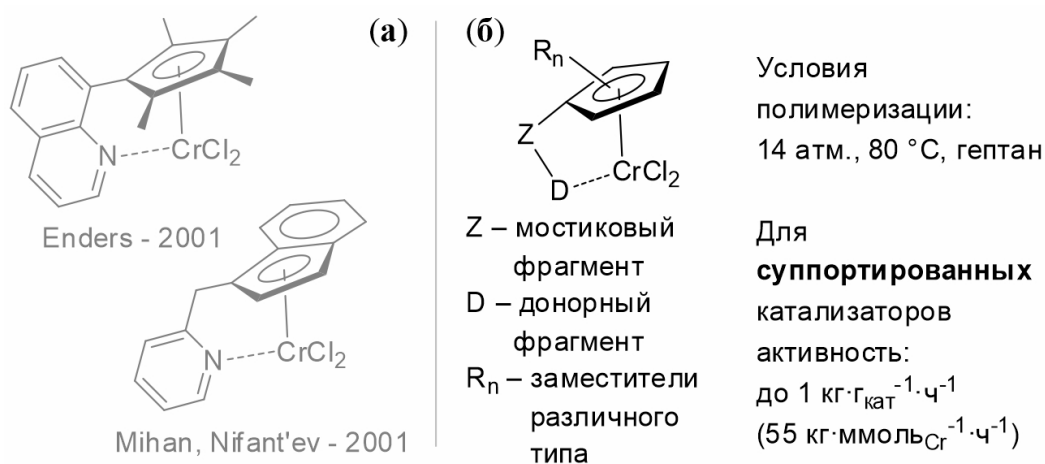


Рис. 1. Известные (а) и перспективные (б) Cr(III) прекатализаторы (со)полимеризации этилена

В докладе представлены результаты исследования, включающего синтез ряда новых полусэндвичевых комплексов Cr(III), содержащих η^5 -лиганды различных типов с донорным фрагментом (рис. 1б), доказательство их молекулярной структуры (РСА) и изучение каталитической активности в (со)полимеризации этилена. В ходе этого исследования разработан эффективный метод нанесения комплексов Cr(III) на активированный МАО мезопористый силикагель, продемонстрирована высокая эффективность разработанных гетерогенных одноцентровых катализаторов в синтезе линейных полиэтиленов. Вновь разработанные катализаторы сохраняли высокую каталитическую активность при температурах 80 °С и более, что позволяет сделать вывод о перспективности их использования в качестве катализаторов полимеризации этилена.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

- [1] Nifant'ev I., Komarov P., Sadrt'dinova G., Safronov V., Kolosov N., Ivchenko P. // Polymers. 2024. V. 16. P. 681.
- [2] McGuinness D.S. // Chemical Reviews. 2011. V. 111. P. 2321-2341.
- [3] Enders M., Fernandez P., Ludwig G., Pritzkow H. // Organometallics. 2001. V. 20. P. 5005-5007. Mihan S., Nifant'ev I.E. // US6822106 (B2). 2004. Mihan S., Nifant'ev I.E. // US7507688 (B2). 2009.

Турбулентность реакционной системы как фактор управления дисперсностью и активностью гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта для синтеза полидиенов: кинетический и CFD анализы

Терещенко К.А., Улитин Н.В., Исмагилов Р.Т.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,
Россия*

TereschenkoKA@corp.knrtu.ru

Проведен анализ влияния условий турбулизации реакционной системы сополимеризации бутадиена и изопрена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ на этапе ее формирования на распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу, концентрации активных центров каталитической системы, кинетику сополимеризации бутадиена и изопрена и молекулярно-массовые характеристики получаемого цис-1,4 сополимера бутадиена и изопрена. Для проведения анализа построена и экспериментально апробирована модель, интегрирующая между собой CFD-расчет диспергирования частиц $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции на основе уравнений популяционного баланса этих частиц и расчет кинетики полицентровой сополимеризации бутадиена и изопрена с учетом динамики изменения концентраций активных центров каталитической системы.

Установлено, что влияние турбулентности на распределение частиц каталитической системы по эквивалентному радиусу и ее активность определяется двумя факторами: временем воздействия турбулентности на частицы и интенсивностью этого воздействия (которое в данном исследовании характеризовалось кинетической энергией турбулентности). Установлено, что между скоростью сополимеризации бутадиена и изопрена и, следовательно, между активностью каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ и средней или максимальной кинетической энергией турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате существует явно выраженная корреляция (рис. 1). В то же время аналогичной корреляции между скоростью сополимеризации бутадиена и изопрена и средним временем пребывания реакционной системы в трубчатом турбулентном аппарате нет (рис. 1). Установлено, что рост кинетической энергии турбулентности приводит к уменьшению размеров частиц каталитической системы, увеличению концентрации активных центров, ускорению процесса сополимеризации и снижению средних молекулярных масс сополимера. Это говорит о том, что ключ к повышению эффективности физической модификации каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ за счет турбулентности реакционной системы кроется в увеличении уровня кинетической энергии турбулентности, а не в увеличении времени ее воздействия на частицы каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$.

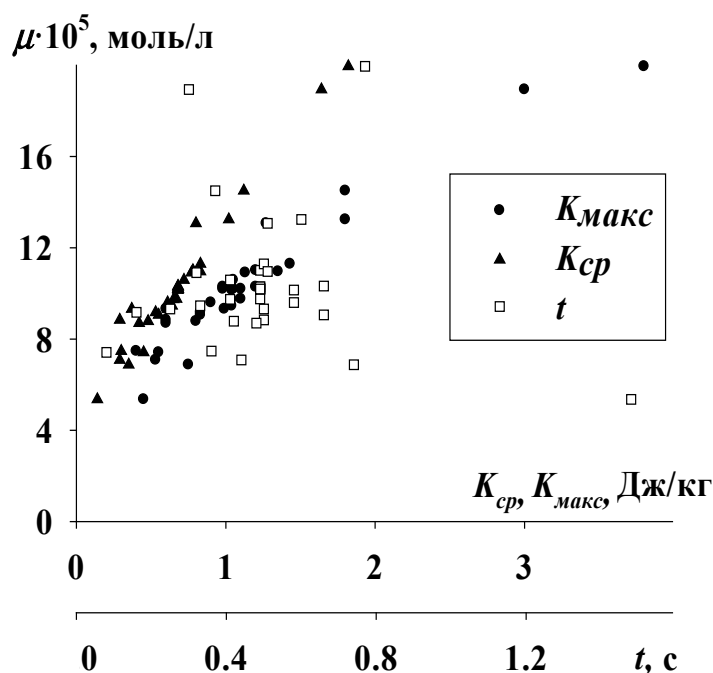


Рис. 1. Расчетная зависимость концентрации активных центров (μ) каталитической системы $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ в ионно-координационной сополимеризации бутадиена и изопрена при различных максимальной K_{max} (●) и средней K_{cp} (▲) кинетической энергии турбулентности в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции и среднем времени пребывания реакционной системы в нем t (□) в сополимеризации бутадиена и изопрена; начальные концентрации веществ при сополимеризации и приготовлении каталитической системы $[бутадиен]_0 = 1.14$ моль/л, $[изопрен]_0 = 0.36$ моль/л, $[TiCl_4]_0 = 5$ ммоль/л, $[Al(i-C_4H_9)_3]_0/[TiCl_4]_0 = 1.4$, температура сополимеризации $-25^\circ C$; растворитель – толуол

Для рассмотренной сополимеризации турбулентное воздействие на частицы каталитической системы может быть реализовано без существенного изменения и удорожания технологии этой сополимеризации с помощью трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции. Исходя из результатов вычислительных экспериментов на построенной в данном исследовании модели, для более интенсивного диспергирования частиц каталитической системы и увеличения ее активности можно рекомендовать в первую очередь увеличивать отношение диаметра диффузора к диаметру конфузора трубчатого турбулентного аппарата при постоянном диаметре диффузора и увеличивать скорость подачи реакционной системы в трубчатый турбулентный аппарат. Чем сильнее при этом будут диспергироваться частицы каталитической системы, тем сильнее будут снижаться молекулярные массы сополимера. Поэтому для получения сополимера с высокой молекулярной массой турбулентное воздействие на частицы каталитической системы оказывать не следует.

Модели многоцентрового катализа в гомогенных системах типа Циглера-Натта: от эксперимента к теории

Парфенова Л.В., Ковязин П.В., Тюмкина Т.В., Исламов Д.Н., Мухамадеева О.В.
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия
luda_parfenova@mail.ru

Разработка новых гомогенных каталитических процессов типа Циглера-Натта требует глубокого понимания механизмов реакций. Современные модели предполагают участие биметаллических структур каталитически активных центров, образованных в результате реакции между комплексами переходных металлов и сокатализаторами, а также учет динамики интермедиатов [1].

С целью изучения роли металл-гидридных интермедиатов в процессах, проходящих с участием гомогенных металлоценовых катализаторов, нами с использованием методов ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии изучены реакции комплексов металлов подгруппы титана с алюминийорганическими соединениями (АОС) и активаторами (ММАО-12, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). В ходе исследования систем на основе хлоридов и гидридов металлоценов $\text{L}_2\text{MCl}_2 - \text{XAlBu}^i_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Bu}^i$), $[\text{L}_2\text{MH}_2]_2 - \text{ClAlR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) в присутствии активаторов было показано образование промежуточных комплексов — Zr,Zr - и Zr,Al -гидридов. Впервые экспериментально продемонстрировано, что димеризация и олигомеризация алкенов проходят с участием разных типов активных центров: высокомолекулярные агрегаты гидридных Zr,Zr -комплексов циркония с активаторами выступают в качестве ключевых интермедиатов реакции димеризации алкенов, тогда как Zr,Al -гидриды приводили к образованию олигомерных продуктов [2,3].

Важная информация о механизме действия каталитических систем может быть получена при изучении их стереоселективного действия. С этой целью нами было изучено влияние структуры АОС и активатора на хемо- и стереоселективность олигомеризации терминальных алкенов [4]. Реакция алкенов с AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^i$) в присутствии хирального *анса*-комплекса Zr дихлоро[(*R,R*)-этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденила)]циркония и активаторов (МАО, $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) приводит к образованию функционализированных олигомеров с высокой хемо-, диа- (99% *de*) и энантиоселективностью (до 93%*ee*). Показано, что энантиоселективность олигомеризации в изучаемых системах контролируется как за счет активного каталитического центра (site control), так и за счет растущей цепи (chain control).

С использованием оптически активных темплатов (энантиомерно чистые спирты и кислоты) получены хиральные метилалюмоксаны (МАО) [5]. Показано, что активность полученных МАО в реакции олигомеризации гексена-1, катализируемой цирконоценами (Cp_2ZrCl_2 , $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, *rac*-EB[THI] ZrCl_2), в значительной степени зависит от структуры исходного темплата. Использование хирального МАО в каталитической системе существенно влияет на стереоселективность олигомеризации. Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о важности учета противоиона активатора при рассмотрении стадии внедрения алкена в каталитически активные центры.

Полученные экспериментальные данные послужили основой для разработки теоретической модели катализа. Проведено квантово-химическое исследование реакций комплексов Cp_2ZrH_2 , Cp_2ZrHCl , Cp_2ZrMe_2 , Cp_2ZrMeCl и $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2$ (цирконациклопропан) с линейными и кластерными моделями MAO [6]. Показано, что кластеры MAO образуют слабые ассоциаты с циркониевыми комплексами, в то время как линейные структуры способствуют формированию термодинамически стабильных аддуктов. Термодинамическая стабильность комплексов уменьшается в ряду $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{-MAO-chain}] > [\text{Cp}_2\text{ZrHCl-MAO-chain}] > [\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2\text{-MAO-chain}] > [\text{Cp}_2\text{ZrMeCl-MAO-chain}] > [\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{-MAO-chain}]$. Показан термодинамически выгодный процесс переноса атома хлора от комплексов Cp_2ZrHCl и Cp_2ZrMeCl к атому алюминия в цепочечной модели MAO. Установлено, что внедрение пропилена с образованием прекурсоров активных центров $\text{Cp}_2\text{Zr(Alk)-O(MAO)}$ с высокополяризуемой связью Zr-O возможна только для аддуктов Cp_2ZrHCl , Cp_2ZrMe_2 и Cp_2ZrMeCl с линейными MAO-структурами. Для потенциальных каталитических центров, образованных кластерами MAO, реакции сопровождаются высокими активационными барьерами, в основном из-за стерических препятствий.

В результате квантово-химических расчетов определена относительная термодинамическая стабильность стереоизомерных комплексов $\text{Cp}_2\text{ZrMe(Cl)-MAO}$ состава $\text{Me}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{10}$ (гибридная модель каркаса и цепи) и установлено энергетическое преимущество образования изомера с определенной конфигурацией хиральных центров на атомах алюминия в составе каталитически активного центра [7]. Показано, что значение барьера внедрения алкенов (*re* и *si* координация) в каталитически активные центры реакции в значительной степени зависит от относительной конфигурации хиральных центров в составе активатора, что свидетельствует о его потенциальном вкладе в стереорегулирование на стадии внедрения субстрата в ходе реакции олигомеризации.

Полученные результаты вносят вклад в создание высокоселективных методов построения C-C, C-H и металл-C связей, в то время как понимание природы и принципов действия активных центров в гомогенных каталитических системах типа Циглера-Натта закладывают основу для дальнейшего прогресса в разработке эффективных процессов и технологий переработки углеводородного сырья.

Работа выполнена в рамках госзадания FMRS-2025-0033.

Литература:

- [1] Parfenova L.V., Bikmeeva A.K., Kovyazin P.V., Khalilov L.M.// *Molecules*. 2024. V.29. P. 502.
- [2] Parfenova L.V., Kovyazin P.V. et al.// *Molecules*. 2023. V.28. P. 2420.
- [3] Parfenova L.V., Kovyazin P.V. et al.// *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2024. V.137, P. 269–286.
- [4] Kovyazin P.V., Mukhamadeeva O.V., Parfenova L.V.// *Mend. Comm.* 2024. V.34. P. 61-63.
- [5] Kovyazin P.V., Mukhamadeeva O.V., Islamov D.N., Parfenova L.V.// *J. Organomet. Chem.* 2024. V. 1019. 123310.
- [6] Tyumkina T.V., Islamov D.N., Kovyazin P.V., Parfenova L.V.// *Mol. Catalysis*. 2021. V.512, 111768.
- [7] Islamov D.N., Tyumkina T.V., Parfenova L.V.// *Mend. Comm.* 2023. V.33. P. 657-660.

**^1H ЯМР исследование активации $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ арилоксидом
диизобутилалюминия $(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$**

Файнгольд Е.Е., Жарков И.В., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Лашманов Н.Н., Винников Д.С.,
Черняк А.В., Бравая Н.М.
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черногловка, Россия
igor.zharkov@phystech.edu

Металлоценовые бисинденильные комплексы, активированные метилалюмоксаном, перфторфенилборат и боратом являются эффективными катализаторами гомо- и сополимеризации олефинов [1]. Ряд недостатков традиционных активаторов, таких как неустойчивость при хранении и применение при активации в больших мольных избытках по отношению к металлоценам метилалюмоксана, чувствительность каталитически активных центров с борсодержащими противоионами к присутствию примесей влаги, делает актуальным поиск новых эффективных активирующих компонентов. В качестве новых активаторов бисинденильных металлоценов были предложены арилоксиды изобутилалюминия [2,3]. Каталитические системы на основе диметилированных металлоценовых комплексов, активированных арилоксидами изобутилалюминия показали высокую активность в гомо- и сополимеризации этилена, пропилена и тройной сополимеризации с 2-этилиден-5-норборненом. Для понимания процессов протекающих в условиях преактивации металлоцена и активации катализатора в полимеризации олефинов были проведены ^1H ЯМР исследования продуктов реакции, формируемых на $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2/2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$ ($\text{Al}^i\text{Bu}_2(\text{OAr})$), в отсутствие и присутствии олефинов (гексена-1, этилена и пропилена).

В отсутствие олефина обнаружено, что взаимодействие катализатора с арилоксидом диизобутилалюминия сопровождается исчезновением сигналов диметильного цирконоцена, и постепенным накоплением метана, изобутена и $\text{MeAl}^i\text{Bu}(\text{OAr})$. Сделано предположение о формировании в системе неустойчивого катионного комплекса $[\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeAl}^i\text{Bu}_2(\text{OAr})]^-$. В присутствии гексена-1 диметильный цирконоцен эффективно активируется арилоксидом диизобутилалюминия с формированием каталитической системы, активной в полимеризации. В каталитической системе с гексеном-1 идентифицирован каталитический комплекс с растущей полимерной цепью $[\text{LZrCH}_2\text{CH}(\text{Bu})\text{Pol}]^+[\text{MeAl}^i\text{Bu}_2(\text{OAr})]^-$. После завершения процесса полимеризации гексена-1 происходит разложение каталитически активной цирконоценовой ионной пары, формирование $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{Zr(H)CH}_2\text{CH}(\text{Bu})\text{Pol}$ и $\text{MeAl}^i\text{Bu}(\text{OAr})$, выделение изобутена. Добавление этилена и пропилена в ампулы с каталитической системой $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2/(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$ приводит к их полимеризации, исчезновению сигналов мономеров в ^1H ЯМР спектрах и образованию на стенках ампул крупинок полиэтилена и полипропилена.

Предложена схема процессов, происходящих в системе $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2/\text{Al}^i\text{Bu}_2(\text{OAr})$ в отсутствие и присутствии олефина.

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. Регистрации 124013000722-8.

Литература:

- [1] Brintzinger H.H., Fischer D. //Adv. Polym. Sci. 2013 V. 258, P. 29-42.
- [2] Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I.// J.Appl.Polym.Sci. 2016 V.133. P.43276.
- [3] Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Bravaya N.M., Panin A.N., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Shilov G.V.. J. Organomet. Chem. 2018 V. 871. P. 86.

Полимеризация высших альфа-олефинов на высокоэффективном титан-магниевом катализаторе

Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Захаров В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
Matsko@catalysis.ru

В данной работе представлены новые данные о полимеризации высших альфа-олефинов (гексена-1, октена-1 и децена1) на высокоактивной титан-магниевой каталитической системе состава $\text{TiCl}_4/\text{D1}/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3/\text{D}_2$ (D1-дибутилфталат, D2-пропилтриметоксисилан) (ТМК). Во всех случаях при полимеризации высших альфа-олефинов на ТМК получены полимеры с высоким выходом.

При полимеризации в отсутствие водорода уровень активности ТМК составляет 1.0-1.5 кг/(гTi*мин). Степень полимеризации полимеров находится в пределах 1400-2700. Молекулярно массовое распределение (величина M_w/M_n) составляет 6.8; 7.5 и 5.6 для полигексена, полиоктена и полидецена соответственно.

При полимеризации в присутствии водорода наблюдается резкое увеличение активности катализатора до 7.1- 10.4 кг/(гTi*мин). При этом степень полимеризации снижается и составляет 770, 570 и 930 для полигексена, полиоктена и полидецена соответственно, ММР полиолефинов заметно сужается до значений M_w/M_n 3.4-4.6.

Полученные данные могут быть использованы для выбора условий получения полимеров высших альфа-олефинов с требуемой молекулярной массой для различных областей применения.

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

Молекулярно-структурные характеристики «аморфных» фракций ЛПЭНП, извлеченных с помощью различных растворителей

Суслова Т.Н.¹, Сулейманов С.М.², Салахов И.И.²

1 – Полилаб-Нижнекамск, Нижнекамск, Россия

2 – СИБУР Центр пилотирования технологий, Тобольск, Россия

suslovatn@nknh.sibur.ru

Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), получаемый методом каталитической сополимеризации этилена с альфа-олефинами с применением двух основных типов катализаторов, обладает рядом сравнительных свойств:

1. Традиционные катализаторы Циглера-Натта (Ц-Н) на основе $MgCl_2$ [1;2], формируют полимер с широким распределением молекулярных масс (MWD) и имеют множество активных центров, а полимер показывает хорошие технологические свойства при переработке.

2. Металлоценовые катализаторы [3] делают доступным улучшенное встраивание сомономеров в полимерную цепочку, а сополимер при этом имеет более узкий MWD, высокую прочность и улучшенную прозрачность [1;4]

Ключевыми различиями двух катализаторов, являются структуры получаемых сополимеров, технологические характеристики продукта и области их конечного применения, но преимущество катализаторов Ц-Н в улучшенной перерабатываемости, делает их более востребованными на рынке [2]. ЛПЭНП, произведенный с использованием катализатора Ц-Н имеет хорошие эксплуатационные характеристики, сомономер из числа α -олефинов содержит в себе большое количество низкомолекулярных фракций [5], по этим причинам ЛПЭНП на катализаторе Ц-Н, превосходит металлоценовый ЛПЭНП, в части улучшенных физико-механических характеристик [4].

Целью данной работы явилось исследование фракций, выделенных из сополимеров этилена с альфа-олефинами (линейных полиэтиленов низкой плотности) с использованием различных растворителей и выявление их структурных особенностей. Подобные исследования позволяют глубже взглянуть на структуру ЛПЭНП с точки зрения соотношения аморфной и кристаллической фаз, что в свою очередь, определяет физико-механические свойства ЛПЭНП.

Показано, что среди растворителей – гептан, ксилол и трихлорбензол эффективными себя показали два последних. В случае ароматических растворителей степень извлечения вырастает в 3-4 раза. Результаты исследований подтверждают, что увеличение температуры кипения растворителя приводит к снижению межмолекулярных взаимодействий полимера и увеличению термодинамического сродства ПЭ с растворителем, что позволяет провести максимальное извлечение аморфной фазы.

Установлено, что выделенные фракции из линейного полиэтилена низкой плотности, независимо от типа растворителя, близки по свойствам. В тоже время наблюдается тенденция к увеличению ММ фракций при переходе от низкокипящего растворителя к высококипящему.

Интересно, что выделенная фракция близка по характеристикам к полиэтилену ультра низкой плотности - 0,880 г/см³. На примере ЛПЭНП видно, что изученная фракция полиэтилена характеризуется высоким содержанием короткоцепных разветвлений, низкой степенью кристалличности (11 %) и наличием перехода стеклования в области - минус 50 °С. Таким образом, эту извлеченную фракцию, которая характеризуется высокой степенью аморфности, можно отнести к классу полиолефиновых эластомеров.

Литература:

- [1] Shundrina, I. K.; Matsko, M. A.; Baskakova, K. I.; Echevskaya, L. G.; Nikolaeva, M. I.; Shundrin, L. A.; Zakharov, V. A. // Dynamic Mechanical Analysis of Ethylene/1-Hexene Copolymers: The Effect of the Catalyst Type on the Short-Chain Branching Distribution and Properties of the Amorphous and Crystalline Phases. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 132, 44638.
- [2] Albrecht, A.; Jayaratne, K.; Jeremic, L.; Sumerin, V.; Pakkanen, A. // Describing and Quantifying the Chemical Composition Distribution in Unimodal and Multimodal ZN-Polyethylene Using CRYSTAF. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 131, 43089.
- [3] Atiqullah, M.; Anantawaraskul, S.; Emwas, A.-H. M.; Al-Harhi, M. A.; Hussain, I.; Ul-Hamid, A.; Hossain, A. // Effects of Supported (nBuCp) 2ZrCl₂ Catalyst Active-Center Distribution on Ethylene–1-Hexene Copolymer Backbone Heterogeneity and Thermal Behaviors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 9359–9373.
- [4] Xu, J.-T.; Xu, X.-R.; Chen, L.-S.; Feng, L.-X.; Chen, W. // Effect of Composition Distribution on Miscibility and Co-Crystallization Phenomena in the Blends of Low Density Polyethylene with Conventional and Metallocene-Based Ethylene–Butene Copolymers. *Polymer* 2001, 42, 3867–3874. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00756-4.
- [5] Tong, Z.-Z.; Xu, J.-T.; Xia, S.-J.; Fan, Z.-Q. // Comparison of Chain Structure and Morphology of an Olefinic Blocky Copolymer and a Ziegler-Natta-Based Ethylene Random Copolymer. *Polym. Int.* 2013, 62, 228–237.

Влияние морфологии ПЭВП как фракции реакторных полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена на физико-механические свойства СВМПЭ/ПЭВП

Старчак Е.Е., Гостев С.С., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А.

ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

star2004i341@rambler.ru

Создание бимодальных полимер-полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с улучшенным комплексом эксплуатационных и технологических характеристик является практически важной задачей в области химии высокомолекулярных соединений. В работе непосредственно в полимеризации этилена получены две серии реакторных полимерных композиций (РПК) на основе СВМПЭ, включающих от 6 до 42 мас.% ПЭВП с низкой молекулярной массой (НМПЭ). Композиции СВМПЭ/НМПЭ-1 синтезировали на бинарной каталитической системе, состоящей из металлоценовых катализаторов $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CpIndZrCl}_2/\text{MAO}$, в присутствии которых образуются соответственно СВМПЭ с $M_w=1000$ кг/моль и НМПЭ-1 с $M_w=18$ кг/моль. СВМПЭ/НМПЭ-2 получены на бинарном катализаторе, содержащем помимо $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ пост-металлоценовый катализатор $((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2/\text{MAO}$, который отвечает за формирование НМПЭ-2 с $M_w=48$ кг/моль. С применением метода ГПХ показано, что все композиции обладают широким ММР; ряд композиций, например СВМПЭ/НМПЭ-1 с 26 и 44 мас.% модифицирующей фракции, проявляли ярко-выраженную бимодальность (рисунок, кривые 4 и 5), причем позиции максимумов совпадали с позициями максимумов индивидуальных компонентов (рисунок, кривые 1 и 2).

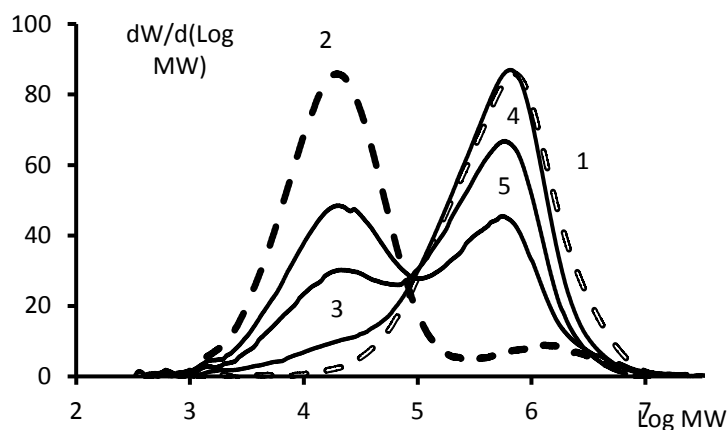


Рис. Кривые ММР композиций с содержанием НМПЭ-1, мас.%
1-0(СВМПЭ), 2-100 (НМПЭ-1), 3-17, 4-26, 5-42.

Для выяснения влияния морфологии фракции НМПЭ на физико-механические свойства РПК в работе проведено исследование и сравнение теплофизических, деформационно-прочностных свойств и показателей текучести расплавов композиций СВМПЭ/НМПЭ-1 и СВМПЭ/НМПЭ-2, а также немодифицированных СВМПЭ, НМПЭ-1 и НМПЭ-2 как аналогов их фракций. Установлено, что по степени кристалличности НМПЭ-1 ($\alpha=54$ %) близок к СВМПЭ ($\alpha=52$ %), а кристалличность НМПЭ-2 ($\alpha=83$ %) намного превышает эту характеристику СВМПЭ.

Введение НМПЭ-1 в СВМПЭ практически не влияет на содержание кристаллической фазы в СВМПЭ/НМПЭ-1, в случае композиций СВМПЭ/НМПЭ-2 происходит резкое ее возрастание с 52 % до 73 % для композиции с 30 масс. % НМПЭ-2. Разница в модифицирующем действии НМПЭ-1 и НМПЭ-2 на морфологию РПК проявилась в поведении исследуемых материалов в области малых деформаций. Наблюдалось отсутствие влияния содержания НМПЭ-1 на величины предела текучести и модуля упругости (E) при растяжении в композициях СВМПЭ/НМПЭ-1. В то же время эти характеристики менялись линейно с изменением степени кристалличности композиций СВМПЭ/НМПЭ-2 при введении в СВМПЭ высококристаллического НМПЭ-2. Величина E возрастала от 850 ± 10 МПа для немодифицированного СВМПЭ до 1570 ± 30 МПа для РПК, содержащей 30 мас.% НМПЭ-2.

Установлены различия в изменении предельных деформационно-прочностных свойств РПК при увеличении в них доли фракций НМПЭ-1 и НМПЭ-2. СВМПЭ характеризуется высоким показателем предела прочности при растяжении ($\sigma_p = 46 \pm 1$ МПа) и достаточно высоким относительным удлинением при разрыве ($\epsilon_p = 600 \pm 30$ %). Фракции НМПЭ-1 и НМПЭ-2 разрушаются хрупко, величины σ_p составляют соответственно 12 ± 2 МПа и 28 ± 2 МПа. Композиции СВМПЭ/НМПЭ-1, содержащие до 20 мас.% НМПЭ-1 практически не уступают СВМПЭ по прочности ($\sigma_p = 44 \pm 1$ МПа). Все СВМПЭ/НМПЭ-1 демонстрировали повышенные относительно СВМПЭ пластические свойства, величины ϵ_p возрастали от 600 ± 30 % до 920 ± 50 % для композиции с 42 мас.% НМПЭ-1. Увеличение содержания НМПЭ-2 в РПК до 30 масс.% привело к некоторому снижению деформационно-прочностных характеристик по сравнению с немодифицированным СВМПЭ до $\sigma_p = 31 \pm 1$ МПа и $\epsilon_p = 150 \pm 70$ %. Однако, как уже отмечалось эти композиции обладали высокими значениями E (до 1570 ± 30 МПа), приближаясь к этой характеристике немодифицированного НМПЭ-2 ($E = 1670 \pm 30$ МПа).

Введение НМПЭ-1 и НМПЭ-2 в матрицу СВМПЭ, непосредственно в процессе полимеризации приводит к равномерному распределению фракций в РПК, что отражается на увеличении способности материалов к перерабатываемости. Немодифицированный СВМПЭ не течет при температуре 190 °С и нагрузке 21,6 кг. Композиции, включающие ≈ 30 мас.% НМПЭ-1 или НМПЭ-2 текут при нагрузках 10 и 5 кг. Например, показатель текучести расплава композиции, включающей 27 мас.% НМПЭ-1 составляет соответственно 0,31 и 0,07 г/10 мин. Таким образом, синтезированные РПК на основе СВМПЭ, сохраняя наиболее важные свойства сверхвысокомолекулярной и низкомолекулярных фракций, обладают хорошим комплексом прочностных и пластических свойств в сочетании с повышенной относительно СВМПЭ способностью к переработке.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Гос. Задания ФИЦ ХФ РАН

Получение двухслойного полимерного покрытия СВМПЭ/ПЭ на поверхности частиц наполнителя как способ модификации свойств композитов на основе СВМПЭ

Гусаров С.С., Кудинова О.И., Маклакова И.А., Жигач А.Н., Горшков А.В., Ладыгина Т.А.,
Гринев В.Г., Новокшонова Л.А.

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
serezhagusarow@yandex.ru

В работе исследовались структурные параметры модифицированной полимерной матрицы СВМПЭ и их влияние на деформационно-прочностные свойства композитов на основе Al_2O_3 . Методом полимеризационного наполнения были получены композиты, в которых сферические частицы Al_2O_3 имели однослойное полимерное покрытие из СВМПЭ или ПЭ и двухслойное полимерное покрытие с разным соотношением СВМПЭ/ПЭ. При получении композитов с двойным полимерным покрытием СВМПЭ/ПЭ синтез проводили в две стадии – на первой стадии получали ПЭ, а затем СВМПЭ, или наоборот. Содержание Al_2O_3 в композитах составляло около 13 % об (40 % мас). Молекулярную массу (ММ) ПЭ регулировали введением водорода. С целью изучения молекулярно-массовых характеристик и влияния поверхности наполнителя на структуру полимерной матрицы помимо композитов были синтезированы полиэтилены с аналогичным полимерным составом.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров изучались методами вискозиметрии и ГПХ. Величины вязкостной ММ СВМПЭ, ПЭ и реакторной полимерной смеси СВМПЭ/ПЭ ($\approx 50:50$) были следующими: $4,9 \times 10^6$, $3,5 \times 10^5$ и $2,6 \times 10^6$ соответственно. СВМПЭ имел узкое (4,9) молекулярно-массовое распределение (ММР) с одним пиком, тогда как ПЭ и реакторная полимерная смесь (РПС) СВМПЭ/ПЭ имели широкое ММР с ярко выраженным бимодальным характером. Величина M_w/M_n для ПЭ и РПС равнялась 15,8 и 22,5 соответственно. Изменение модальности ММР у ПЭ должно быть связано с различным откликом активных центров катализатора на водород.

Методами ДСК и РСА исследованы степень кристалличности и параметры надмолекулярной структуры полимерной матрицы прессованных образцов композитов и полимеров. Степень кристалличности (X_c) композитов и полимеров с уменьшением ММ возрастает с ≈ 50 до 70 %. Продольная толщина кристаллита (L_c) не зависит от ММ ПЭ и присутствия наполнителя и равняется $\approx 11 \pm 1$ нм. Толщина аморфного межкристаллического пространства (L_a) со снижением ММ ПЭ, напротив, уменьшается с 10 до 4 нм. Поперечная толщина кристаллита, рассчитываемая по рефлексу D_{110} , при введении частиц наполнителя возрастает примерно на ≈ 4 нм.

Деформационно-прочностные свойства прессованных образцов композитов и полимеров были изучены в режиме одноосной деформации. Как отмечалось ранее, последовательность полимерных слоев СВМПЭ/ПЭ влияет на характер растяжения. Если ПЭ является внешним полимерным слоем, а СВМПЭ промежуточным между поверхностью наполнителя и ПЭ ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{СВМПЭ/ПЭ}$), то при содержании ПЭ в полимерной матрице 20 % растяжение композита

сопровождается формированием шейки текучести (рис. 1). Если на поверхности наполнителя находится ПЭ (Al_2O_3 /ПЭ/СВМПЭ), то композит деформируется гомогенно, без образования шейки, его удлинение уменьшается.

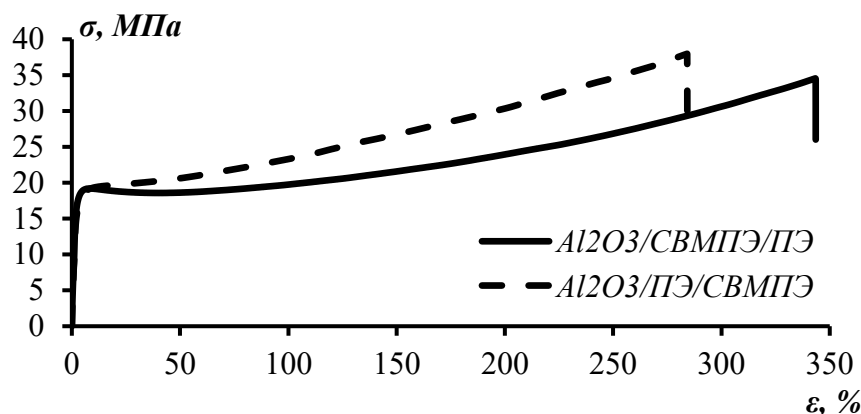


Рис. 1. Деформационно-прочностные кривые при одноосном растяжении композитов с разной последовательностью полимерных слоев; содержание $Al_2O_3 \approx 13$ % об; содержание СВМПЭ и ПЭ в полимерной матрице 80 % и 20 % соответственно.

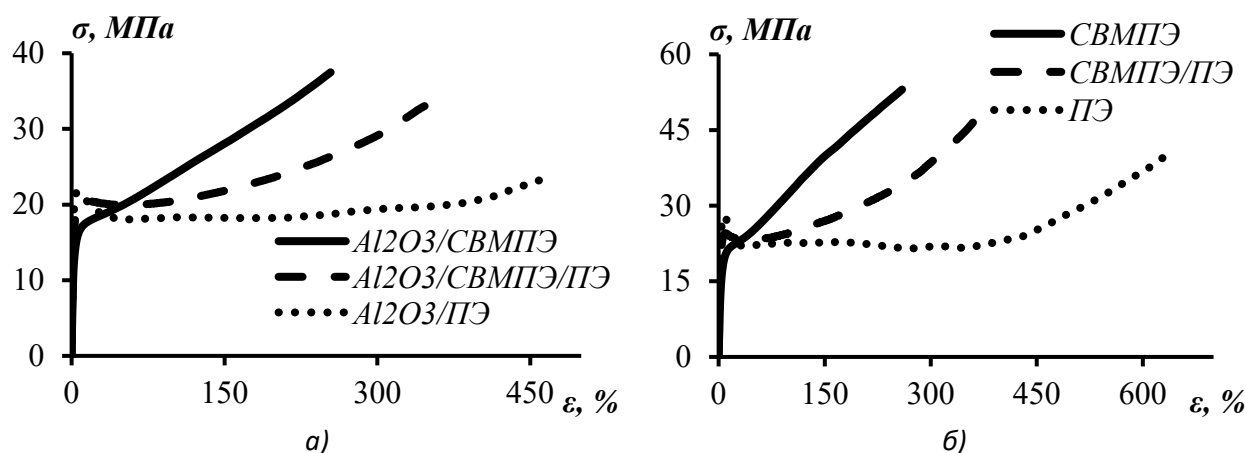


Рис. 2. Деформационно-прочностные кривые при одноосном растяжении (а) композитов и (б) полимеров; содержание $Al_2O_3 \approx 13$ % об; соотношение СВМПЭ/ПЭ $\approx 50/50$.

Кривые растяжения композитов и полимеров с аналогичным полимерным составом представлены на рис. 2. Введение наполнителя в полимерную матрицу и снижение ММ ПЭ приводят к увеличению модуля упругости (E , МПа) и снижению предела прочности материала при разрушении (σ_p) на ≈ 15 МПа, при этом характер деформации сохраняется. Удлинение СВМПЭ и реакторной смеси СВМПЭ/ПЭ после введения наполнителя не изменяется, тогда как при введении Al_2O_3 в ПЭ удлинение уменьшается на ≈ 150 %. Причиной такого изменения может являться уменьшение вязкости разрушения полимерной матрицы и, как следствие, ухудшение адгезии на границе полимер-наполнитель, приводящее к активному порообразованию.

Благодарности: работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009

Сравнительные физико-механические свойства реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированного на разных каталитических системах

Мясникова Л.П.¹, Иванькова Е.М.², Радованова Е.И.¹, Шидловский Т.Д.¹, Цыганков М.М.¹,
Борисов А.К.¹, Бойко Ю.М.¹, Марихин В.А.¹

1 – Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

2 – Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-liu2000@mail.ru

В связи с необходимостью налаживать в России собственный синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), представляющего собой не только стратегическое сырье, но и материал, находящий самое широкое применение во всех областях науки и техники, крайне важно решить вопрос, какая каталитическая система предпочтительнее для крупнотоннажного синтеза полимера с прицелом на метод его последующей переработки. Как известно, СВМПЭ может быть переработан в высокопрочные высокомодульные волокна из малоконцентрированного раствора методом гель-технологии или в высокопрочные высокомодульные пленочные нити твердофазным «сухим» методом. Если в первом случае структура частиц насцентного реакторного порошка (РП) не играет существенной роли (хотя это и не совсем так), поскольку в прядильном растворе частицы РП находится в состоянии статистического клубка, то во втором случае, напротив, структура РП играет ключевую роль.

В данной работе проводилось сравнительное исследование возможности создания прочной механически целостной пленки (прекурсора) для последующего деформационного упрочнения из РП СВМПЭ, синтезированных на различных каталитических системах: на нанесенном модифицированном ТМК катализаторе Циглер-Наттовского типа М3659 (Институт катализа им.Г.К.Борескова, Новосибирск), на металлоценовом катализаторе F97 в толуоле -IVA6 и IVA 5224 (Институт Высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург) и на металлоценовом катализаторе F44 в толуоле- Oz4838, любезно предоставленном проф.А.Н.Озериным (ИСПМ им. Ениколопова, Москва). Пленки готовились в два этапа: холодным компактированием в закрытый прессформе под давлением 95 МПа в течение 15 минут [1] и спеканием под тем же давлением при 130 °С в течение 30 мин. Температура спекания была выбрана на основании анализа термограмм компактированных порошков, записанных на калориметре «ДСК 500 «Спецприбор» (Саратов, Россия)

На рис.1. приведены для примера термограммы РП М3659 и Oz4838

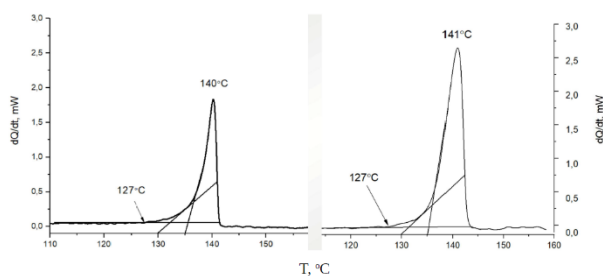


Рис.1. Термограммы РП М3659 (слева) и Oz4838(справа)

Термограммы имеют ассиметричный профиль, затянутый в сторону низких температур, что свидетельствует о наличии в материале дефектных кристаллитов малого размера. Предполагая, что плавление этих кристаллитов при спекании не окажет влияния на деформируемость насцентных частиц, а будет лишь способствовать упрочнению межчастичных границ, $T_{\text{спекания}}$ выбирали по пересечению касательной к наклону переднего низкотемпературного фронта термограммы с температурной осью.

Исследование морфологии РП СВМПЭ проводили на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55VP 32-49 (за неимением места снимки не приводятся, но будут приведены в Постере и детально обсуждаться). Прочность спеченных компактов измеряли на разрывной машине Shimadzu (Япония) со скоростью раздвижения зажимов 10см/мин при длине образца 10мм. Кроме изготовления прекурсоров из РП СВМПЭ, синтезированных в лабораторных условиях, была предпринята попытка получить механически целостные пленки из промышленных китайских (China X400) и швейцарских (Lupolen, Basel, Swiss) реакторных порошков СВМПЭ. Последние продавались как РП для твердофазного метода.

В Таблице 1 приведены результаты механических испытаний.

Таблица 1 Условия получения прекурсоров РП СВМПЭ и их прочностные свойства

Полимер	№-обр	$T_{\text{ком}}$ °C	$P_{\text{комп}}$ МПа	$T_{\text{спек}}$ °C	$P_{\text{спек}}$	$\tau_{\text{спекмин}}$	Прочность, МПа
M3659	1663	25	95	130	95	30	34,5
Oz4838	1681	25	95	130	95	30	22
IVA5224	1513-	25	95	130	95	30	21,5
IVA5224*	1513a	25	95	130	95	30	25,5
IVA6	1615a-	25	95	130	95	30	22,2
IVA6*	1615a1-	25	95	130	95	30	25,6

- Набухание РП в декалине при 50С в течение 2 недель

Установлено, что промышленные китайские и швейцарские РП СВМПЭ не пригодны для твердофазной переработки. Полученные из них пленки настолько непрочны, что разрывались сразу же после начала движения зажимов. В то же время прочности (σ) прекурсоров, изготовленных из лабораторных РП, достаточно высоки, при этом σ M3659, синтезированного на модифицированном ТМК катализаторе на 35% выше, чем σ прекурсоров из РП, синтезированных на металлоценовых катализаторах. Добиться более высоких прочностных показателей последних пробовали путем предварительного выдерживания РП в декалине. Однако существенного упрочнения не наблюдали. Обсуждается механизм «залечивания» межчастичных границ.

7. Окончательный вывод относительно пригодности РП для твердофазной переработки можно будет сделать только после результатов ориентационного упрочнения прекурсоров.

Литература:

[1] Myansikova L.P., Boiko Yu.M., Egorov V.M., Ivan'kova E.M. *et al*// Ch.5 in Reactor Powder Morphology, ed. by P.Lemstra and L.Myasnikova., pp.342, Nova Sci.Publ. USA, 2011

Сополимеры α -олефинов с полярными виниловыми мономерами, получаемыми из возобновляемого сырья

Садртдинова Г.И.^{1,2}, Нифантьев И.Э.^{1,2,3}, Ивченко П.В.^{1,3}, Виноградов А.А.¹

1 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

2 – Химический факультет НИУ "Высшая школа экономики", Москва, Россия

3 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

sadrtdinova2001@bk.ru

Одним из актуальных направлений дизайна высокомаржинальных пластиков является разработка т.н. "функционализированных" полиолефинов, продуктов сополимеризации α -олефинов с полярными виниловыми мономерами [1]. Актуальными полярными сомономерами являются функционализированные олефины – производные эфиров ундец-10-еновой и дец-9-еновой кислот, получаемых из возобновляемого сырья [2].

В качестве перспективных катализаторов сополимеризации полярных виниловых мономеров с α -олефинами предложено использование т.н. "гетероценов" – сэндвичевых *анса*-комплексов металлов 4 группы, содержащих η^5 -лиганды, сконденсированные с донорными гетероциклическими фрагментами [3]. При изучении каталитической активности гетероценов **Zr1–Zr3** (Рис. 1а) в сополимеризации гексена-1 с полярными сомономерами **M1**, **M3–M5** (Рис. 1б) установлено, что наибольшей активностью обладает сомономер **M1**, максимальная степень внедрения которого достигается при использовании катализатора на основе **Zr1** [4]. С использованием **Zr1** впервые получены изотактические сополимеры бутена-1 с **M1** и **M2**, обладающие высоким потенциалом применения в качестве конструкционных пластиков и алгезивов.

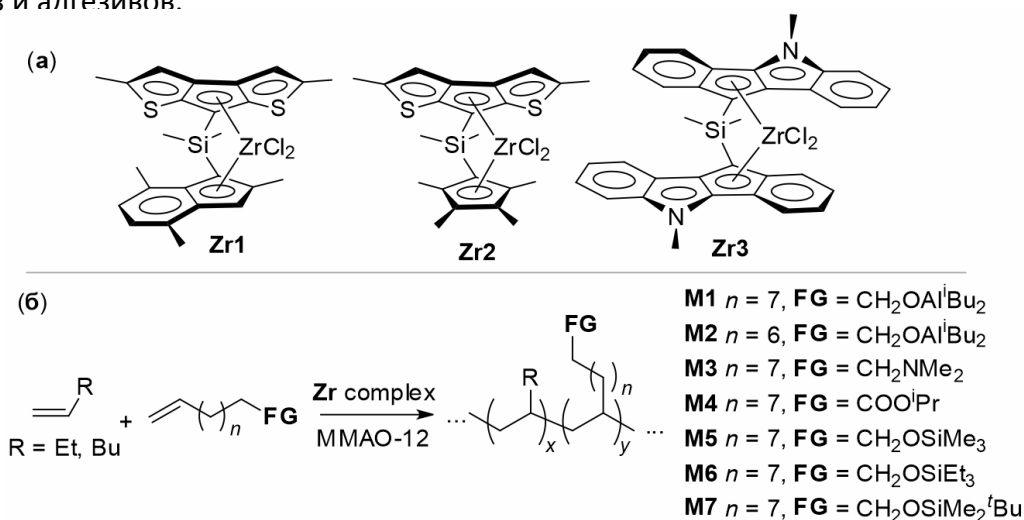


Рис. 1. Гетероценовые катализаторы сополимеризации α -олефинов с полярными мономерами

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-43-20016.

Литература:

- [1] Садртдинова Г.И., Нифантьев И.Э., Виноградов А.А., Ивченко П.В. // Успехи химии. 2025. В печати.
- [2] Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. // Green Chemistry. 2025. V. 27. P. 41-95.
- [3] Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., Vinogradov A.A. // Coordination Chemistry Reviews. 2021. V. 426. P. 213515.
- [4] Sadrtdinova G.I., Ovchinnikova V.I., Komarov P.D., Ilyin S.O., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. // Petroleum Chemistry. 2024. V. 64. P. 1253-1265.

Комплексы металлов подгруппы титана с индано- и гомосалановыми лигандами – перспективные семейства постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов

Уринцев Д.И., Ли К.М., Шариков М.И., Горюнов Г.П., Уборский Д.В., Воскобойников А.З.

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

danil.urintsev@chemistry.msu.ru

Синтез и исследование новых семейств постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов представляют собой практически важную научную задачу [1, 2]. В данной работе описаны синтез и свойства новых комплексов циркония(IV) и гафния(IV) с бис(фенолятными) лигандами гомосаланового и инданосаланового типов — перспективных катализаторов полимеризации олефинов.

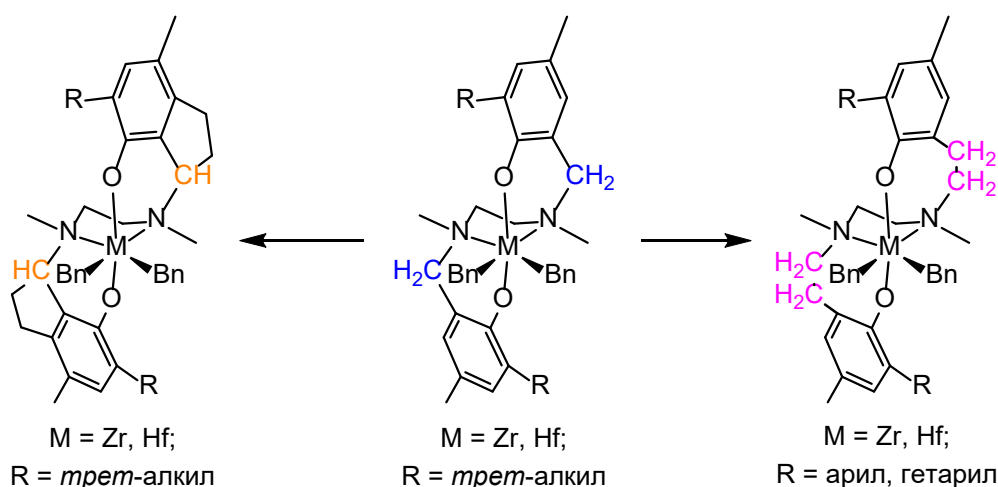


Рис. 1. Общие формулы комплексов циркония и гафния с салановыми (в середине), инданосалановыми (слева) и гомосалановыми лигандами (справа)

Инданосалановые лиганды содержат индановый фрагмент, придающий конформационную жесткость. Это позволяет подавить изомеризацию активных в полимеризации *fac-fac* изомеров в неактивные *fac-mer* и *mer-mer* изомеры, за счет чего удается достичь более высокой активности по сравнению с салановыми катализаторами. Та же задача решается в гомосалановых лигандах заменой одноатомного углеродного мостика ($-\text{CH}_2-$) между фенольным фрагментом и атомом азота на двухатомный ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$). Варьирование заместителей в *орто*-положении фенолятных фрагментов позволяют получать перспективные катализаторы полимеризации олефинов в рамках обоих семейств.

Литература:

- [1] Dall'Anese A., Kulyabin P.S., Uborsky D.V., Vittoria A., Ehm C., Cipullo R., Budzelaar P.H.M., Voskoboynikov A.Z., Busico V., Tensi L., Macchioni A., Zuccaccia C. // *Inorganic Chemistry*. 2023. Т. 62. С. 16021.
- [2] D. V. Uborsky, M. I. Sharikov, G. P. Goryunov, K. M. Li, A. Dall'Anese, C. Zuccaccia, A. Vittoria, T. Iovine, G. Galasso, C. Ehm, A. Macchioni, V. Busico, A. Z. Voskoboynikov, R. Cipullo // *Inorg. Chem. Front.* 2023. Т. 10. С. 6401.

Расчет активационных параметров полимеризации сопряженных диенов

Маслий А.Н.¹, Ахметов И.Г.², Давлетбаева И.М.¹, Фаляхов М.И.³, Кузнецов А.М.¹

1 – ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия

2 – НХТИ (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», Нижнекамск, Россия

3 – ПАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск, Россия

masliy@kstu.ru

Промышленное производство синтетических каучуков (СК) имеет важное значение, поскольку без этих материалов невозможно развитие автомобилестроения, производства шин и многих отраслей народного хозяйства. Важно отметить, что в этом высокотехнологичном направлении Российская Федерация смогла удержать ведущие позиции на мировой арене. Наша страна с долей ~9% находится в лидерах по объему производства СК, при этом более половины этого объема составляют бутадиеновые и изопреновые синтетические каучуки [1-2].

Повышение требований к эксплуатационным характеристикам шин и резинотехнических изделий сопровождается углублением исследований, направленных на получение каучуков с улучшенными показателями. Последние три десятилетия активно развиваются технологии получения полидиенов с использованием лантаноидных, в первую очередь неодимсодержащих каталитических систем [3-7]. Разработка новых эффективных катализаторов возможна только при глубоком понимании структуры активных центров и всех этапов процесса полимеризации. Значительный вклад в эту область знаний привнесла группа исследователей во главе с академиком Монаковым Ю.Б. [8-10]. На сегодняшний день современные методы квантовой химии на основе расчетов структурных и термодинамических параметров позволяют более детально изучить процесс полимеризации, а соотнесение расчетных результатов с экспериментально полученными данными позволяет с большей степенью надежности прогнозировать активность и стереоспецифичность новых каталитических систем.

В рамках данной работы детально изучены стадии инициирования процесса полимеризации 1,3-бутадиена и изопрена, обуславливающие образование 1,4-цис-полидиенов под воздействием неодимового катализатора Циглера-Натта. Была использована методика, хорошо зарекомендовавшая себя при проведении аналогичных исследований и позволяющая получить не только качественные, но и близкие к количественным результаты [11,12]. Для проведения квантово-химических расчетов нами использовался программный пакет Orca 5.0.3. Расчеты проводились в рамках методики ONIOM, в которой в качестве высокоуровневого метода (QM1) был использован гибридный функционал плотности PBE0 в комбинации с валентно-расщепленным трипл-зета атомным базисным набором второго поколения def2-TZVP Алрича и сотр. В качестве низкоуровневого метода (QM2) использовался полуэмпирический метод теории функционала плотности ХТВ1 Гримме и сотр. Учет дисперсионных взаимодействий проводился в рамках полуэмпирической модели D4 Гримме и сотр. Оптимизация геометрических параметров проводилась с учетом влияния

растворителя (гексан) в континуальной модели ALPB — метода аналитической линеаризации уравнения Пуассона-Больцмана.

В результате исследования процесса полимеризации 1,3-бутадиена и изопрена с использованием *цис*-стереоспецифичного неодимового катализатора Циглера-Натта показано, что формирование регулярной *цис*-последовательности 1,4-полидиенов обусловлено более низкими энергиями активации процесса присоединения мономеров в цисоидной конформации независимо от структуры предстоящего концевой звена.

Характерное для *цис*-1,4-полибутадиенов наличие небольшого содержания *транс*-звеньев связано с более высокой устойчивостью *син*- π -аллильной структуры концевой звена растущей полимерной цепи и, напротив, отсутствие *транс*-звеньев в *цис*-1,4-полиизопрене обусловлено минимальной свободной энергией Гиббса процесса образования *анти*- π -аллильной структуры.

В случае несимметричного изопрена наиболее вероятным является образование *анти*- π -аллильной структуры, в которой метильная группа изопренового звена находится ближе к активному центру, что свидетельствует о формировании последовательности типа «хвост к голове».

Благодарности: Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература:

- [1] Насыров И. Ш., Аксенов В. И. // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : доклады XXVIII научно–практической конференции, Москва, 22–26 мая 2023 года. – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2023. – С. 8-12.
- [2] Всемирная каучуковая статистика -2022//Worldwide Rubber Statistics - 2022, IISRP, 12.02.2022. сайт: iisrp.com.
- [3] Hsieh H. L., Yeh H. C. //Rubber Chemistry and Technology. – 1985. – Т. 58. – №. 1. – С. 117-145.
- [4] Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Сабилов З.М., Толстиков, Г. А. //ВМС. Серия А. – 1991. – Т. 33. – №. 3. – С. 467-496.
- [5] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. //Neodymium Based Ziegler Catalysts–Fundamental Chemistry. – 2006. – С. 1-154.
- [6] Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y. //Molecular catalysis of rare-earth elements. – 2010. – С. 49-108.
- [7] Wang F., Liu H., Hu Y., Zhang X. //Science China Technological Sciences. – 2018. – Т. 61. – С. 1286-1294.
- [8] Сабилов З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П., Муллағалиев И.Р., Монаков Ю.Б. О //Доклады Академии наук, 2000. – Т. 372. – №. 5. – С. 635-637.
- [9] Монаков Ю.Б., Сабилов З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. //ВМС Серия А. – 2002. – Т. 44. – №. 3. – С. 389-393.
- [10] Монаков Ю.Б., Сабилов З.М., Уразбаев В.Н., Ефимов В.П. //ВМС Серия Б. – 2002. – Т. 44. – №. 9. – С. 1587-1591.
- [11] Masliy A. N., Akhmetov I. G., Kuznetsov A. M., Davletbaeva I. M.//Polymers. – 2023. – Т. 15. – №. 5. – С. 1166.
- [12] Masliy A. N., Akhmetov I. G., Kuznetsov A. M., Davletbaeva I. M.//International Journal of Quantum Chemistry. – 2024. – Т. 124. – №. 16. – С. e27462.

Обратимое присоединение нитрилов к гетероариламидным комплексам циркония и гафния — катализаторам полимеризации олефинов

Яшин А.Н.¹, Кулябин П.С.¹, Горюнов Г.П.¹, Бахтин А.Т.¹, Уборский Д.В.¹,
Воскобойников А.З.¹, Хагадорн Дж.Р.², Канич Дж.А.М.²

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

2 – ExxonMobil Chemical Company, Бейтаун, США
yashinan@med.chem.msu.ru

Ранее нами было показано, что гетероариламидные [C,N,N]-комплексы гафния — разработанные *Sutuh* постметаллоценовые катализаторы полимеризации олефинов [1] — способны внедрять нитрилы по связи Hf–C_{Ar}, образуя [N,N,N]-комплексы с кетимидным фрагментом, которые, как оказалось, также способны полимеризовать олефины [2].

В этой работе мы исследуем реакции аналогичных пиридиламидных [C,N,N]-комплексов циркония и гафния — также активных катализаторов полимеризации — с нитрилами [3]. Нами было найдено, что присоединение нитрилов по связи M–C_{Ar} является обратимым, то есть, [N,N,N]-комплексы с кетимидным фрагментом в составе 7-членного металлацикла способны к элиминированию молекулы нитрила с регенерацией связи M–C_{Ar}, что приводит к образованию равновесных смесей и является впервые обнаруженным примером элиминирования β-арильного фрагмента из кетимидных лигандов в комплексах ранних переходных металлов.

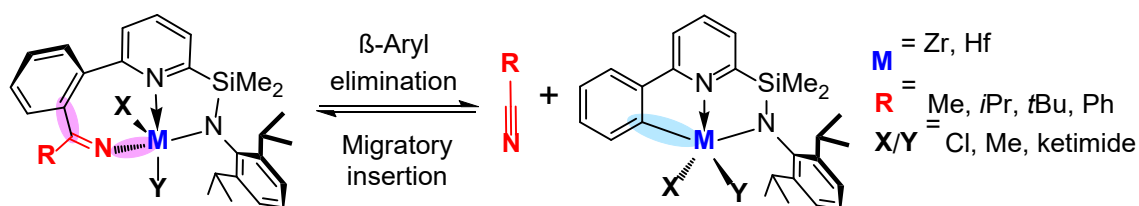


Рис. 1. Реакция обратимого элиминирования нитрилов из пиридилдиамидных комплексов металлов IV группы, содержащих кетимидный фрагмент.

Аналогичные экспериментальные исследования гетероариламидных [N,N,N]-комплексов гафния [1] с кетимидным фрагментом продемонстрировали, что они также способны элиминировать молекулы нитрилов в схожих условиях, с образованием [C,N,N]-комплекса, активного в полимеризации.

Литература:

- [1] Diamond, G. M.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M. K.; Longmire, J.; Shoemaker, J. A. W.; Sun, P. // ACS Catal. 2011. Т. 1. С. 887-900.
- [2] Kulyabin, P. S.; Goryunov, G. P.; Mladentsev, D. Y.; Uborsky, D. V.; Voskoboynikov, A. Z.; Canich, J. A. M.; Hagadorn, J. R. // Chem. – Eur. J. 2019. Т. 25. С. 10478-10489.
- [3] Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Goh, C.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M. K.; Murphy, V.; Shoemaker, J. A. W.; Turner, H.; Rosen, R. K.; Stevens, J. C.; Alfano, F.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G. Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Т. 45. С. 3278-3283.

Автоматизированная калибровка кинетики полимеризации этилена: интеграция Aspen Plus и Python

Рожков Д.Е., Салахов И.И., Сулейманов С.М.

СИБУР Центр пилотирования технологий, Тобольск, Россия

rozhkovdme@tobolsk.sibur.ru

Точное описание технологического процесса в Aspen Plus зависит от корректности заданных кинетических параметров, особенно при моделировании синтеза полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). От предэкспоненциальных множителей реакций инициирования, роста, обрыва и передачи цепи зависит способность модели достоверно воспроизводить ключевые характеристики: производительность, молекулярно-массовые параметры, степень разветвления и другие показатели, критичные для описания реальных режимов работы промышленной установки. [1]

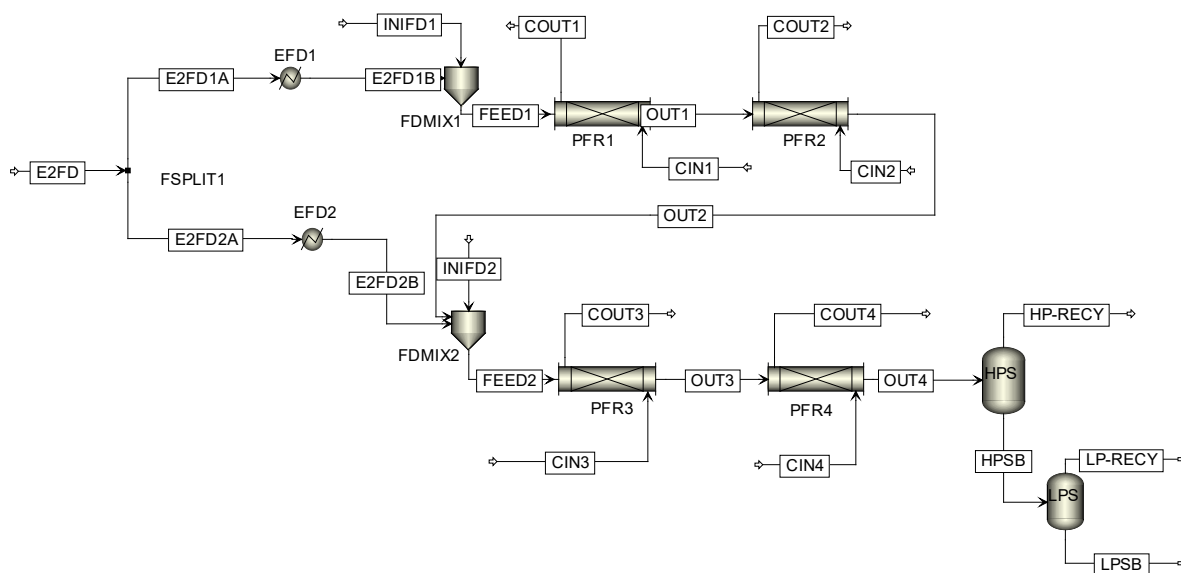


Рис. 1. Модель ПЭНП в Aspen Plus

Однако ручная калибровка таких моделей требует значительных временных затрат и не всегда приводит к устойчивым и воспроизводимым результатам. В данной работе предложен автоматизированный подход, сочетающий Aspen Plus и Python. На первом этапе формируются сценарии с варьированием всех кинетических параметров в заданных диапазонах. Для каждого набора рассчитываются выходные технологические характеристики, формируя обучающую выборку. [2]

На основе полученных расчетных данных формируется surrogate-модель — регрессионное приближение, отражающее связь между варьируемыми кинетическими параметрами и технологическим откликом процесса. Далее проводится анализ чувствительности, позволяющий выявить параметры, оказывающие наибольшее влияние на ключевые выходные характеристики. Это дает возможность сосредоточиться на уточнении именно тех переменных, которые определяют поведение модели в большей степени. На завершающем этапе осуществляется численная оптимизация, в рамках которой подбираются

значения выбранных параметров, минимизирующие расхождение между модельными и экспериментальными данными. [3-4]

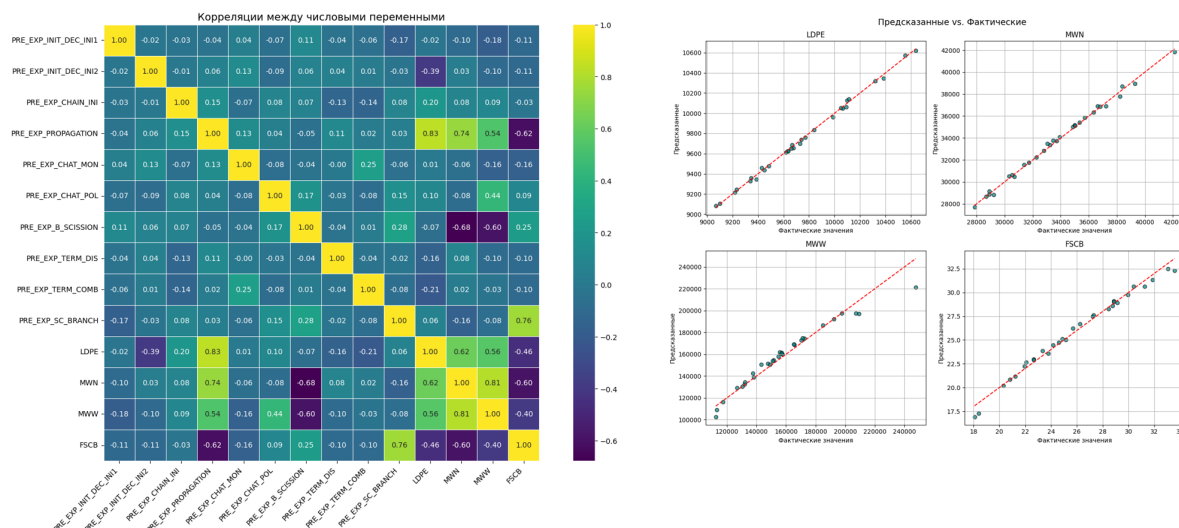


Рис. 2. Тепловая карта корреляций между кинетическими параметрами и технологическими показателями (слева); график соответствия предсказанных и фактических значений по результатам регрессионной модели (справа)

Благодаря такой структуре удается существенно повысить точность цифровой модели без необходимости многократного прямого пересчета в Aspen Plus. В ходе реализации методики средняя абсолютная процентная ошибка была снижена с 13 % до 0,5 %. Подход масштабируем и универсален, что позволяет использовать его для настройки моделей различных полимеризационных процессов, включая задачи адаптации отечественных катализаторов в условиях импортозамещения. [5]

Литература:

- [1] Fogler H. S. Элементы инженерной химической кинетики. — М.: БИНОМ, 2012. — 960 с.
- [2] AspenTech. Aspen Plus® V12.1 Documentation: Aspen Polymers Modeling. — AspenTech, 2022. — 234 с.
- [3] Forrester A. I. J., Sobester A., Keane A. J. Engineering Design via Surrogate Modelling. — Wiley, 2008. — 326 p.
- [4] Rashid M., Al-Sabawi A., Ghannam M., Al-Marzouqi M. Application of surrogate models in reactor design and optimization // Chem. Eng. Res. Design. — 2022. — Vol. 179. — P. 200–212.
- [5] Гаврилова Т.А., Шипилова И.А. Современные тенденции в катализе полимеризации олефинов // Катализ в промышленности. — 2021. — № 1. — С. 18–25.

Гидроформилирование пропилена в присутствии родиевых катализаторов

Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Руш С.Н., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А.

ПАО «НК «Роснефть», ООО «РН-ЦИР», Москва, Россия

NoskovYG@rdc.rosneft.ru

Катализируемое кобальтом и родием гидроформилирование олефинов уже много десятилетий является основным промышленным способом получения альдегидов и далее на их основе – спиртов, кислот, сложных эфиров и других продуктов (оксосинтез). Экономически наиболее важным является процесс гидроформилирования пропилена, приводящий к смеси нормального и изобутирала, используемых после разделения для производства бутиловых спиртов, 2-этилгексанола и ряда других кислородсодержащих продуктов.

Ранее широко применявшийся в промышленности кобальтовый процесс получения бутиралей протекает при температуре 120–185 °С и давлении 20–45 МПа, для выделения продукта требуются сложные схемы перевода активной формы катализатора – карбонилов кобальта – в нелетучее состояние. Доля наиболее востребованного *n*-бутирала не превышает 70–75%, а жёсткие реакционные условия приводят к образованию значительного количества побочных продуктов.

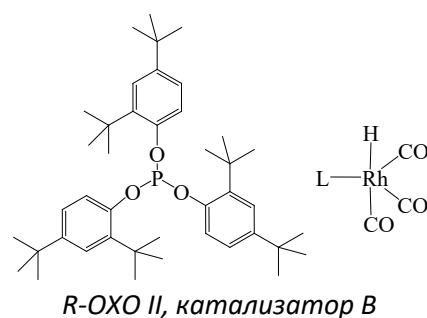
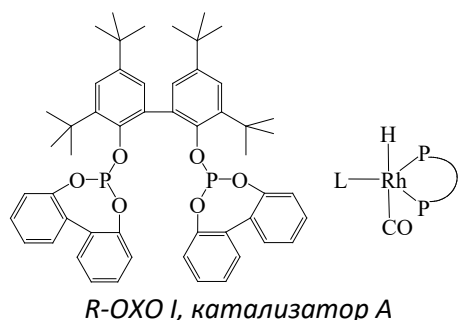
Постоянно растущие требования к эффективности процесса (селективность, снижение расхода сырья и энергоресурсов) и качеству синтезируемых альдегидов (линейность, отсутствие посторонних примесей) привели к практически повсеместному переходу на родиевые катализаторы (гидроформилирование пропилена на кобальте осталось только в РФ). Бурное развитие родиевых процессов было вызвано мягкими условиями реакции (2–3 МПа, $T = 80\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$), более простым аппаратным оформлением, что сокращает затраты на оборудование, высокой эффективностью процесса, высоким выходом продуктов нормального строения, большими возможностями для организации рецикла катализатора.

Несмотря на высокие активность и селективность, применение таких катализаторов в химической промышленности ограничено трудностями их дальнейшего выделения из продуктов и рециркуляции. Стадия отделения гомогенных катализаторов от продуктов реакции часто сопровождается их частичной или полной дезактивацией при использовании традиционных способов разделения – дистилляции или экстракции. При этом снижение температуры за счёт снижения давления в процессе дистилляционного разделения малоэффективно, так как для предотвращения распада каталитический комплекс должен контактировать с синтез-газом и/или субстратом. Практически значимым решением данной проблемы оказалось применение наночистотных способов разделения, позволяющих удерживать каталитические системы при одновременном прохождении продуктов реакции и растворителя через мембрану [1].

В Центре исследований и разработок ПАО «НК «Роснефть» (ООО «РН-ЦИР») завершён цикл работ по созданию унифицированной технологии гидроформилирования пропилена (R-OXO) с применением гомогенных модифицированных родиевых катализаторов, дающей возможность диверсифицировать продукцию в зависимости от спроса. Процесс R-OXO I селективного получения *n*-бутирала из пропилена с молярным отношением

УД-II-1

n-бутираль : изобутираль 13:1 катализируют комплексы родия с хелатирующим дифосфитным и стабилизирующим фосфиновым лигандами (катализатор А). Технология R-OXO II направлена на получение смеси альдегидов C4 с мольным отношением *n*:*изо* 1:1 при катализе комплексом родия монофосфитным лигандом В.



Найденные кинетические закономерности гидроформилирования пропилена и результаты изучения механизма действия моно- и дифосфитных родиевых катализаторов [2] положены в основу технологических принципов реализации процесса: дифосфитные комплексы родия со смешанными лигандами повышают селективность процессов по линейному альдегиду, снижают расход и повышают стабильность катализатора [3–5]; в условиях реакции, когда реализуется порядок по олефину, близкий к первому (*R*-OXO I), оказалось возможным минимизировать реакционный объём [6]; отделение альдегидов от катализаторного раствора с применением плёночного испарителя в среде синтез-газа позволяет смягчить температурный режим и стабилизировать катализатор [7]; минимизированы потери дифосфитного лиганда [8] за счёт его низкой концентрации.

Решение проблемы рецикла применённого катализатора оказалось технологически целесообразным, благодаря существенным различиям размеров молекул продуктов реакции и катализатора. Применённое мембранное отделение катализатора от тяжёлых побочных продуктов радикально сокращает потери родия и затраты на обслуживание катализатора [9].

Дизайн родий-фосфорорганических катализаторов оксосинтеза принципиально допускает «подстраивать» их свойства (например, размер) под характеристики используемых мембран с помощью объёмных заместителей в лигандных составляющих. Таким образом, «настройка» свойств пары мембрана-катализатор является перспективой для создания промышленной технологии оксосинтеза на базе гомогенных металлоорганических катализаторов и нанофильтрационного разделения реакционной смеси.

Литература:

- [1] Волков А.В., Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф. // Успехи химии. 2008. Т. 77. №11. С. 1–12.
- [2] Руш С.Н., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Корнеева Г.А. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. №4. С. 578–587.
- [3] Носков Ю.Г., Руш С.Н., Крон Т.Е., Кулик А.В., Корнеева Г.А. Патент РФ 2354642 (2007).
- [4] Корнеева Г.А., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Руш С.Н., Кулик А.В. Патент РФ 2352552 (2007).
- [5] Носков Ю.Г., Руш С.Н., Крон Т.Е., Корнеева Г.А. Патент РФ 2584952 (2015).
- [6] Носков Ю.Г., Руш С.Н., Костин А.М., Корнеева Г.А. Патент РФ 2561171 (2014).
- [7] Носков Ю.Г., Руш С.Н., Костин А.М., Корнеева Г.А. Патент РФ 2559052 (2014).
- [8] Носков Ю.Г., Руш С.Н., Крон Т.Е., Корнеева Г.А. Патент РФ 2562971 (2014).
- [9] Королев Ю.А., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Руш С.Н., Костин А.М., Корнеева Г.А. Патент РФ 2585285 (2015).

Применение метода РНМР для исследования процессов гидрирования ненасыщенных углеводородов на иммобилизованном комплексе $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}/\text{PPh}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-TiO}_2$

Сковпин И.В.¹, Ковтунова Л.М.², Нартова А.В.², Донских К.Г.², Квон Р.И.², Бухтияров В.И.², Коптюг И.В.¹

1 – Международный томографический Центр СО РАН, Новосибирск, Россия

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

iskovpin@tomo.nsc.ru

Приложения ядерного магнитного резонанса (спектроскопия ЯМР, магнитно-резонансная томография), являясь мощным аналитическим инструментом в руках современных исследователей, имеют существенное ограничение, связанное с низкой чувствительностью. Известно, что разность заселенностей ядерных спиновых состояний определяет величину сигнала ЯМР и в достижимых магнитных полях современных приборов (3 – 28 Тл) не превышает 10^{-5} – 10^{-4} . Использование методов гиперполяризации позволяет решить эту проблему генерированием систем, в которых эта величина может достигать 1, многократно усиливая интенсивности сигнала ЯМР, до 4-5 порядков [1]. Одним из активно развивающихся методов создания гиперполяризации является гидрирование параводородом ненасыщенных органических молекул, содержащих связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$. Ключевым компонентом в этом подходе является катализатор, осуществляющий активацию и перенос водорода в субстрат, необходимо, чтобы оба атома водорода одной молекулы параводорода присоединились к одной молекуле субстрата за времена меньше времени релаксации (T_1) гиперполяризации. Так как окислительное присоединение водорода характерно для большого числа катализаторов гомогенного гидрирования на основе комплексов благородных металлов (Rh, Ir и т.д.), то данные катализаторы нашли широкое применение в этой области [1, 2]. Тем не менее, сложность быстрого отделения катализатора от целевого продукта существенно ограничивает области приложения гиперполяризации для биомедицинских приложений. Иммобилизованные катализаторы, обладая преимуществами гомогенных катализаторов (высокая селективность парного присоединения) гетерогенного гидрирования (легкость отделения), являются перспективными аналогами катализаторов гомогенного гидрирования. Ранее было показана их высокая эффективность в получении гиперполяризации на газообразном пропене в условиях газозафазного гидрирования пропина [3, 4].

В работе исследовался иммобилизованный комплекс $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}/\text{PPh}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-TiO}_2$ в гетерогенном газозафазном гидрировании пропина, пропена параводородом. Данный комплекс был получен путем ковалентного связывания $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ с фосфиновыми группами ($\text{PPh}_2\text{-}$) модифицированного TiO_2 . Было обнаружено, что газозафазное гидрирование пропина приводит к значительному усилению сигналов ЯМР (в $\approx 1700\div 2600$ раз) виниловых протонов в молекуле пропена, что соответствует $24\div 14$ % парного присоединения. Ранее столь существенной доли парного присоединения не наблюдалось. Аналогичный по строению комплекс, иммобилизованный на силикагель, демонстрировал только 800 кратное усиление [3]. Такая разница указывает на то, что, как и в случае нанесенных металлических

катализаторов, носитель существенно влияет на величину гиперполяризации. В то же время, при гидрировании пропена усиление сигнала было существенно ниже (40-50 раз). Столь существенные отличия указывают на различия в механизмах гидрирования $C\equiv C$, $C=C$. Предполагается, что в случае $C\equiv C$ происходит первоначальное связывание ненасыщенного субстрата с последующим быстрым окислительным присоединением H_2 и последующим восстановительным элиминированием одной из двух ненасыщенных связей C-C. В случае $C=C$ первоначально катализатор связывается с H_2 и в сравнении с гидрированием $C\equiv C$ процессы релаксации в большей степени разрушают первоначальную гиперполяризацию. Исследования катализатора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после реакции гидрирования пропина или пропена при температурах до 120 С показывает отсутствие сигналов металлического иридия, указывая на стабильность иммобилизованного комплекса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 24-73-10093.

Литература:

- [1] James Eills, Dmitry Budker, Silvia Cavagnero, Eduard Y Chekmenev, Stuart J Elliott, Sami Jannin, Anne Lesage, Jörg Matysik, Thomas Meersmann, Thomas Prisner, Jeffrey A Reimer, Hanming Yang, Igor V Koptug. // Chem Rev. 2023 Feb 22;123(4):1417-1551.
- [2] S. B. Duckett, N. J. Wood, Coord. Chem. Rev., 2008, 252, 2278-2291.
- [3] Ivan V. Skovpin, Vladimir V. Zhivonitko, Igor P. Prosvirin, Dzhalil F. Khabibulin and Igor V. Koptug. // Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2016, 231, 575-592.
- [4] Ivan V. Skovpin, Larisa M. Kovtunova, Anna V. Nartova, Ren I. Kvon, Valerii I. Bukhtiyarov, and Igor V. Koptug. // Catal. Sci. Technol., 2022, 12, 3247-3253.

Импортозамещение катализатора скелетной изомеризации н-олефинов: от разработки к эксплуатации

Борецкая А.В., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
ger-avg91@mail.ru*

В условиях санкционного воздействия возникла задача импортозамещения катализатора скелетной изомеризации н-олефинов. В качестве данного катализатора применяются модифицированные оксиды алюминия или цеолиты. Ведение каталитического процесса скелетной изомеризации н-бутиленов в среде водяного пара при повышенных температурах (520-560 °С) и содержание в углеводородном сырье примесей с низкой энергией активации полимеризации (бутадиена-1,3) обуславливают использование алюмооксидных систем. В работе были проанализированы отечественные и китайские образцы гидроксидов алюминия (ГОА), показано значимое влияние их фазового и элементного составов на каталитическую активность соответствующих образцов. Предшественником наиболее активного катализатора кислотного типа являлся псевдобемит с минимальным содержанием примесей. В работе исследовано влияние пептизирующих агентов (лимонной и ортофосфорной кислот) на каталитические свойства. Установлено отрицательное влияние ортофосфорной кислоты на каталитическую активность, несмотря на высокую концентрацию поверхностных кислотных центров оксида алюминия. В то время как пептизация лимонной кислотой в меньшей мере увеличивает концентрацию кислотных центров, однако, способствует росту активности на соответствующем оксиде алюминия при антибатном изменении селективности по изобутилену. Поэтому основной задачей разработки являлась необходимость повышения каталитической активности алюмооксидного образца с достижением заданной селективности процесса, которая была решена путем использования структурных модификаторов (по технологии искомого катализатора оформляется заявка на патент и сможет быть представлена позже). В опытном цехе Казанского федерального университета было проведено масштабирование лабораторной технологии и наработана укрупненная партия катализатора. Согласно результатам лабораторных ресурсных испытаний показатели эффективности работы данного катализатора находились на уровне импортного аналога. В связи с чем была произведена опытно-промышленная партия катализатора в объеме 24 т и загружена в промышленный реактор ПАО «Нижнекамскнефтехим». На начало июня 2025 г промышленный пробег катализатора составил 1 год. Особенностью условий эксплуатации катализатора является переменный состав сырья – н-бутиленовой фракции. Было отмечено отрицательное влияние бутадиена-1,3 на показатели эффективности работы катализатора. В работе показано, что при увеличении его содержания от 0,7 до 2 (периодами до 2,5) мас. % происходит ускоренная обратимая дезактивация катализатора, что сопровождается монотонным снижением каталитической активности (~ на 5 %) в случае неполной регенерации катализатора и сокращением межрегенерационного периода с 96 до 72 ч.

Синтез полиядерных изобутиратов циркония и исследование их в качестве катализаторов олигомеризации этилена

Лашманов Н.Н., Петрова Л.А., Файнгольд Е.Е., Кнерельман Е.И., Бравая Н.М., Седов И.В.,

Махаев В.Д.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия

nn@lashmanow.ru

Линейные α -олефины (ЛАО) широко используются в современной нефтехимической и химической промышленности для производства различных классов продуктов, таких как ПЭВД, ЛПЭНП, линейные альдегиды, ПАВы и др. Известен ряд процессов крупнотоннажного производства ЛАО. Наиболее современным из них является процесс " α -Sablin", разработанный фирмами SABIC и Linde. Каталитическая система в данном процессе, основанная на применении тетракарбоксилатов циркония как основных действующих компонентов [1], была изучена и запатентована в ОИХФ АН СССР (в настоящее время ФИЦ ПХФ и МХ РАН) в 1970–1990-х гг. Недостатком этих каталитических систем является образование полиэтилена как побочного продукта вследствие наличия нескольких различных каталитически активных центров в этих системах [2].

Проведенные нашим коллективом исследования показали, что при получении $Zr(O_2CR)_4$ известными методами [3,4] наряду с $Zr(O_2CR)_4$ образуется смесь продуктов поликонденсации и гидролиза, таких как полиядерные комплексы $Zr_4O_2(O_2CR)_{12}$ и $[Zr_6(O)_4(OH)_4(O_2CR)_{12}]$ ($R = i-C_3H_7$, 1,1- Me_2Pr). Интересным являлось исследование индивидуальных полиядерных карбоксилатов циркония в качестве катализаторов олигомеризации этилена и участие их в процессах полимерообразования.

В работе синтезированы и охарактеризованы карбоксилаты циркония: $Zr_4O_2(OOCCH(CH_3)_2)_{12}$ и $Zr_6O_4(OH)_4(OOCCH(CH_3)_2)_{12}$. Эти изобутираты циркония, активированные ЭАСХ, впервые протестированы в олигомеризации этилена и показана их высокая активность в каталитическом процессе. При этом образования полиэтилена обнаружено не было. Содержание полученных олефинов в обоих случаях описываются распределением Шульца-Флори. Содержание ЛАО составляет 98%. Показано, что максимальное содержание ЛАО, синтезированных на активированных изобутиратах циркония, приходится на легкие фракции C_4 – C_{10} .

Особенностью каталитической системы на основе тетраядерного комплекса циркония в отличие от шестиядерного является прохождение побочного процесса алкирования толуола, в котором проводится процесс, по Фриделю-Крафтсу (19 масс % продукта реакции).

Благодарности: Работа выполнена по государственным заданиям Минобрнауки РФ, № гос. Регистрации 124013000722-8 и 124020500064-2 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ 77601).

Литература:

- [1] Comyns A.E. Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology. 2014, 416 p.
- [2] Khamiyev M., Khanmetov A., Vakhshouri A.R., Aliyeva R., Hajiyeva-Atayi K., Akhundova Z., Khamiyeva G. // Appl. Organomet. Chem. 2020. e5409.
- [3] Махаев В.Д., Матковский П.Е., Петрова Л.А., Сасновская В.Д. // Изв. АН. Сер. Хим. 2010 С. 1689-93
- [4] Махаев В.Д., Петрова Л.А. // ЖОХ. 2018. Т. 88. С. 1138-43

Ацетатные комплексы платины в качестве предшественников в синтезе гетерогенных катализаторов окисления СО

Ростовщикова Т.Н.¹, Кротова И.Н.¹, Удалова О.В.², Столяров И.П.³, Черкашина Н.В.³,
Шилина М.И.¹

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

2 – ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

3 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
rtn@kinet.chem.msu.ru

Окисление СО в избытке водорода (CO-PROX) на Pt-содержащих катализаторах рассматривается как перспективный способ очистки водорода от примесей СО для использования в топливных элементах. Однако остаются задачи сокращения содержания платины в составе катализаторов и снижения температуры селективного окисления СО. Их решению способствует промотирование платины переходными металлами, среди которых часто используют кобальт. Свойства биметаллических PtCo катализаторов определяются методом и условиями синтеза, выбором предшественника и носителя. Так использование метода лазерного электродиспергирования для введения наночастиц металлической Pt в цеолит ZSM-5, предварительно модифицированный кобальтом, позволило получить высокоэффективные Pt/Co/ZSM-5 катализаторы для CO-PROX [1]. В настоящей работе впервые предложено использовать для синтеза таких катализаторов моно- и биметаллические ацетатные комплексы Pt. Методы получения ацетатного комплекса платины брутто формулы $Pt(OOCMe)_{2.25-2.75}$, известного под названием платиновая синь, и гетероядерных PtCo комплексов разного состава описаны в работах [2,3], их структуры и схема синтеза приведены ниже:



Рис. 1. Ацетатные комплексы платины как предшественники в синтезе катализаторов

Катализаторы Pt/ZSM-5 и PtCo/ZSM-5 (Si/Al=28) с содержанием платины 0.1-0.3 масс.% получены пропиткой водородной формы цеолита растворами платиновой сини или смесью гетероядерных комплексов с соотношением Co и Pt равным 1-1.5 в ледяной уксусной кислоте и прокалены при 200 и 300°C. Их свойства протестированы в селективном окислении СО в избытке H_2 (состав смеси 1%CO, 1%O₂, 49%H₂, 49% He) и сопоставлены с изученными ранее [4] катализаторами, приготовленными последовательной пропиткой цеолита платиновой синью и ацетатом кобальта (2.5 масс. % Co). Разложение ацетатных комплексов платины при 200°C

УД-II-5

приводит к равномерному распределению платины на поверхности катализатора в виде частично восстановленных частиц размером до 2.5 нм (Рис. 2а). Преимущества использования платиновой сини по сравнению со стандартными предшественниками в синтезе Pt/ZSM-5 катализаторов CO-PROX показаны на Рис. 2б.

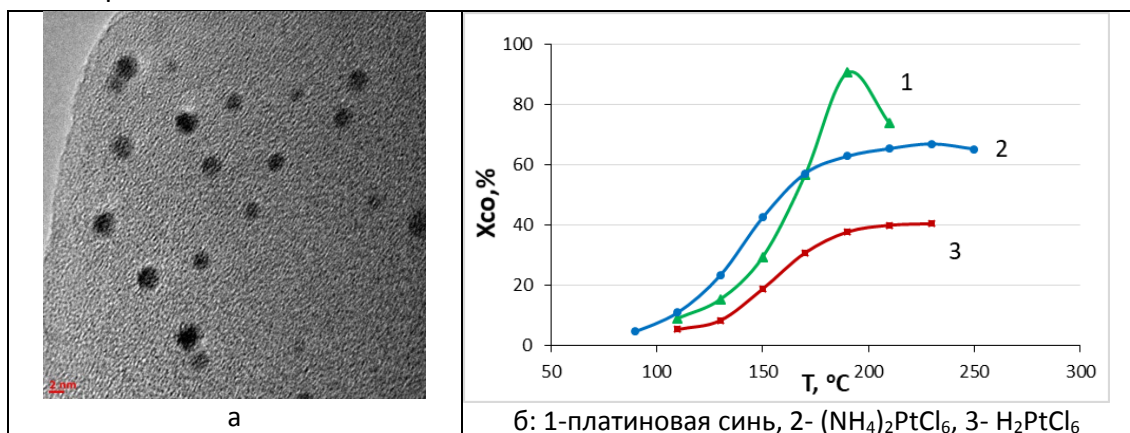


Рис. 2. ПЭМ изображение катализатора Pt/ZSM-5 (а-платиновая синь) и температурные зависимости конверсии СО для 0.1%Pt/ZSM-5 катализаторов (б)

Разложение нанесенного гетероядерного прекурсора приводит к равномерному распределению Pt и Co на поверхности катализатора и образованию высокодисперсных частиц Pt размером около 1 нм, соотношения Pt⁰/Pt^{ox} и Co²⁺/Co³⁺ по данным РФЭС близки к 1 и 3. Наиболее активный катализатор 0.3%PtCO/ZSM-5 обеспечивает 100% конверсию СО в широком интервале температур 50-130°C, что превосходит аналогичные значения для Pt катализаторов, полученных в других условиях. Обсуждаются причины улучшенных свойств катализаторов, приготовленных с использованием гетероядерных PtCo комплексов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий МГУ имени М.В. Ломоносова (№ АААА-А21-121011590090-7 – синтез и характеристика катализаторов); ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (№ 122040500058-1 – каталитические тесты) и ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (синтез ацетатных комплексов). Использовано оборудование, приобретенное по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова

Литература:

- [1] Shilina M.I., Krotova I.N., Nikolaev S.A., et al. // Hydrogen. 2023, V. 4. P. 154.
- [2] N.V. Cherkashina, D.I. Kochubey, V.V. Kanazhevskiy et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8397.
- [3] Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V., et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. № 119631.
- [4] Shilina M.I., Krotova I.N., Nikolaev S.A., et.al. // Catalysts. 2024. V. 14. № 484.

Дегидрирование изобутана в кипящем слое на Cr катализаторах, нанесенных на алюмосиликатные носители

Смирнова М.Ю., Корякина Г.И., Зайцева Н.А., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
smirnova@catalysis.ru

Рост спроса, а также развитие технологий добычи сланцевого газа создали хорошие условия для развития технологий дегидрирования низших алканов с целью получения олефинов. Около половины мирового рынка коммерческих катализаторов дегидрирования приходится на алюмохромовые катализаторы. Классическим носителем в катализаторах дегидрирования является высокоповерхностный γ -оксид алюминия. Поскольку носители на основе γ - Al_2O_3 в чистом виде являются слишком кислотными, для подавления образования кокса на носителе в них вносят щелочные металлы (преимущественно Na и K), которые частично отравляют кислотные центры. Кроме того, для модификации поверхности оксида алюминия часто используют нанесение кремнийокисных соединений [1]. Известно также использование в качестве носителей для катализаторов дегидрирования композитов, включающих аморфный алюмосиликат (АСА) и γ -оксид алюминия. Утверждается, что хромовые катализаторы на основе АСА с низким соотношением Si/Al имеют улучшенные каталитические характеристики по сравнению с катализаторами на основе оксида алюминия [2].

В данной работе были приготовлены оксиднохромовые катализаторы, в которых в качестве одного из компонентов носителя использовали аморфные алюмосиликаты с соотношениями Si/Al от 0.25 до 1.45. Алюмосиликаты были получены методом соосаждения из водных растворов сульфата алюминия и предшественника диоксида кремния, в качестве которого брали натриевое жидкое стекло или силиказоли с разным размером частиц. Полученные суспензии сушили на лабораторной промышленной сушилке с получением порошков АСА. Из водных суспензий синтезированных порошков АСА и бентонитовой глины с помощью распылительной сушики готовили носители катализаторов, на которые методом пропитки наносили водные растворы, содержащие предшественник хрома и гидроксиды K и Na. Пропитанные носители сушили и прокачивали при температурах 600-650°C с получением катализаторов, содержащих 9-12% хрома.

Физико-химические свойства носителей и катализаторов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Для исследования катализаторов в дегидрировании изобутана в реактор загружали 5 мл катализатора, испытание проводили с чередованием циклов реакции и регенерации, температура в процессе проведения реакции составляла 560-580°C, скорость подачи изобутана - 2 л/ч.

Было обнаружено, что синтез АСА с использованием силиказолей ведет к получению смеси фаз АСА и псевдобемита, соотношение между которыми зависит от Si/Al в суспензии. Использование данных материалов в качестве одного из компонентов носителя позволяет

получать более стабильные катализаторы по сравнению с теми, для приготовления которых были взяты АСА, полученные из жидкого стекла и не содержащие примеси псевдобемита. Внесение глины позволяет повысить насыпную плотность конечных катализаторов и снизить концентрацию и силу БКЦ, входящих в состав АСА. Несмотря на наличие обязательной модификации кислотных свойств носителя при внесении щелочей в пропиточный раствор, использование АСА, содержащих после синтеза повышенные концентрации Na, оказывает негативное влияние на селективность катализаторов. Добавление глины в суспензию свежеприготовленного АСА с последующей распылительной сушкой приводит к получению более активных катализаторов, характеризующихся большей дисперсностью фазы Cr_2O_3 , однако активность данных катализаторов резко снижается от цикла к циклу. Катализаторы, полученные нанесением хромовой кислоты на носители, включающие АСА, приготовленные из силиказолей, которые далее использовали для получения и распылительной сушки водной суспензии порошка АСА и бентонитовой глины, демонстрировали стабильность свойств в течение не менее 15 последовательных циклов со средними показателями конверсии изобутана не менее 60% и селективности по изобутилену 84-87% при температуре реакции 580°C. Простота и доступность реагентов, высокая удельная поверхность и термическая стабильность, а также отсутствие необходимости длительных отмывок получаемых из силиказолей материалов, содержащих АСА, показывает их перспективность для использования в качестве носителей катализаторов дегидрирования низших алканов.

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] Патент РФ 2538960, опубл. 10.01.15.

[2] Karami H., Soltanali S., Najafi A.M., Ghazimoradi M., Yaghoobpour E., Abbasi A. // Applied Catalysis A: General. 2023 Vol. 658, P. 119167.

О применении генетического алгоритма в задаче описания зависимости потери массы парафина от температуры

Мустафина С.И., Гиззатов Д.Р., Корнилова А.А., Гиззатова Э.Р.
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
makella@rambler.ru

В работе предлагается к рассмотрению задача описания кривой потери массы парафина от температуры [1]. Задача нетривиальна, поскольку в литературных источниках предлагается несколько видов функциональных зависимостей, которые с разным уровнем надежности описывают поведение исходной кривой [2-3]. Причем каждая зависимость является идентификатором определенного химического процесса, к примеру, реакции первого или второго порядка, реакции на границе раздела фаз, диффузии и т.п. Для более глубокого понимания химизма процесса, предлагается описывать поведение не одной лишь выбранной кривой, а подключить в описание несколько кривых с разными весовыми коэффициентами, характеризующими долю участия тех или иных реакций в определенные моменты времени [4].

В этом случае удастся получить поведение кривой в температурные диапазоны и выделить участки со схожим поведением. В дальнейшем такая локализация областей аналогичного поведения может позволить выйти на описание кинетики механизма и предложить альтернативную совокупную схему реакций, что в конечном итоге и является целью решения подобного рода задач.

Программное обеспечение предложенной задачи производится в среде Python, поскольку она обладает большим потенциалом возможностей композиции кода и визуализации данных.

Таким образом, задача описания зависимости потери массы парафина от температуры может быть рассмотрена как обратная задача восстановления механизма каталитических [1] реакций и успешно решена посредством применения современных эвристических алгоритмов, заложенных в интеллектуальную программную оболочку.

Литература:

- [1] Kornilova A.A., Mustafina S.I., Kornilov D.A., Gizatova E.R., Mustafin A.G., Galiakhmetov R.N. On Kinetic Modeling of the Process of Destruction of Solid Paraffin // 2024 6th International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA). 2024. P. 21.
- [2] Lomakin S.M., Dubnikova I.L., Berezina S.M., Zaikov G.E. Thermal destruction and combustion of a polypropylene nanocomposite based on organically modified layered aluminosilicate // High-molecular compounds. Series A, Vol. 48, №1, 2006, pp. 90-105.
- [3] Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 60, 2000, pp. 641-658.
- [4] Басаргин, А.А. Методы искусственного интеллекта : учебное пособие / А. А. Басаргин. – Новосибирск : СГУГиТ, 2022. – 164 с.

Применение моделирования с использованием искусственных нейронных сетей для прогнозирования свойств катализаторов крекинга

Потапенко О.В., Ковеза В.А., Гордеева О.С., Бобкова Т.В., Кузюбердина Е.О.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

potap@ihcp.ru

Процесс каталитического крекинга углеводородного сырья протекает в присутствии катализатора, представляющего собой композицию, состоящую из активного компонента (цеолитов Y и ZSM-5) и компонентов матрицы (аморфного алюмосиликата, оксида алюминия и глины). Все компоненты оказывают влияние на физико-химические и каталитические свойства готового катализатора. При этом свойства каталитической системы в целом не являются аддитивными относительно свойств отдельных компонентов. Прогнозирование каталитических свойств катализатора (состава получаемых продуктов крекинга) в зависимости от его состава, а также решение обратной задачи – то есть поиск состава катализатора, обеспечивающего требуемый состав продуктов, являются актуальной задачей. Применение регрессионных моделей для описания и оптимизации свойств готового катализатора крекинга часто недостаточно. В работе описаны подходы построения и применения моделей на основе искусственных нейронных сетей, позволяющих выполнять оценку свойств катализатора как на макроуровне (влияние состава катализатора), так и на уровне активных центров катализатора. Конечной целью оптимизации, реализуемой с использованием моделей, является поиск состава катализатора, обеспечивающего высокий выход ценных продуктов – бензина и легких олефинов (этилена, пропилена и бутиленов).

Обобщение и систематизация большого объема экспериментальных данных реализована через построение математической модели на основе искусственных нейронных сетей (модель полносвязанного 4-х слойного перцептрона (входной, два скрытых и выходной)). Входной слой состоит из 5 нейронов, отражающих состав композиции катализатора, а именно: 1) содержание оксидов P3Э в цеолите типа Y; 2) содержание цеолита типа Y в катализаторе; 3) содержание аморфного алюмосиликата в катализаторе; 4) содержание оксида алюминия в катализаторе; 5) содержание природной глины (каолиновой глины) в катализаторе. Выходной слой состоит из 12 нейронов, каждый из которых отвечает выходу каждого продукта крекинга вакуумного газойля (метана и этана, этилена, пропана, пропилена, н-бутана, изобутана, н-бутиленов, изобутилена, бензина, легкого газойля, тяжелого газойля и кокса). Обучение сети выполнено на основании данных лабораторных экспериментов катализаторов крекинга (испытания согласно ASTM D 3907, D 5154) методом обратного распространения ошибки. Этапы построения модели представлены на рисунке 1.

Программная реализация модели позволила выполнять предварительную оценку свойств катализатора при изменении его состава, а также осуществить первичный подбор качественного состава и соотношения компонентов в катализаторе крекинга, обеспечивающих заданные выходы продуктов (пропан-пропиленовой, бутан-бутиленовой и бензиновой фракций).

УД-II-8

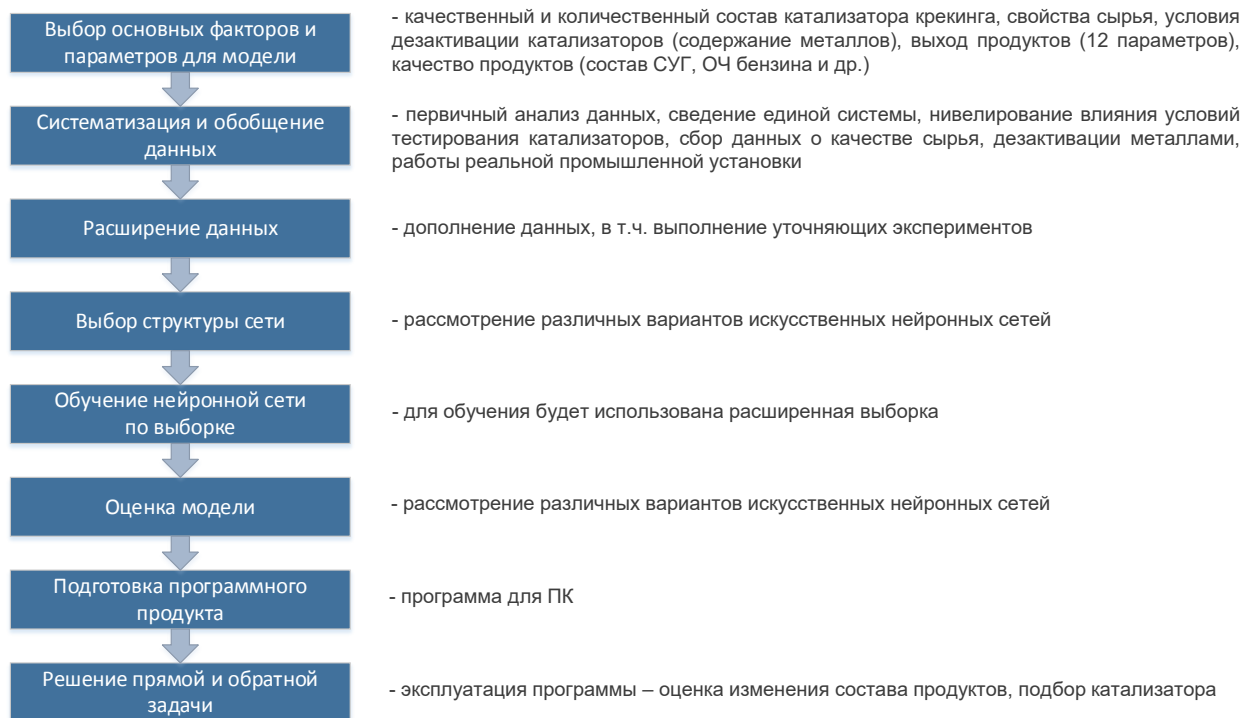


Рис.1 Этапы построения модели

В то же время важным является поиск новых компонентов катализатора с изменёнными в требуемом направлении свойствами. В работе представлены данные о модифицированном соединениями фосфора цеолите ZSM-5. С использованием межатомных потенциалов на основе нейронных сетей, обученных на результатах *ab initio* молекулярной динамики с использованием метода DFT (см. рисунок 2), было установлено наиболее вероятное расположение фосфорсодержащих соединений (монофосфорная, дифосфорная, трифосфорная кислоты и различные алюмофосфаты) в каналах цеолита ZSM-5 различной формы.

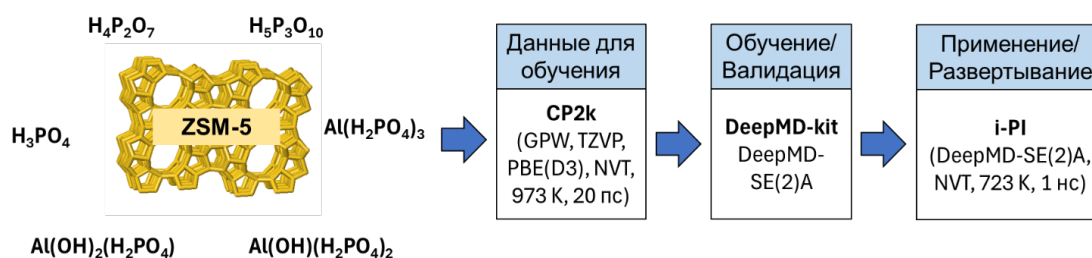


Рис.2 Этапы определения расположения фосфорсодержащих соединений в каналах цеолита ZSM-5 на основании результатов молекулярной динамики

Это общий, точный, эффективный и масштабируемый метод машинного обучения, который позволяет интерпретировать локальное конфигурационное пространство, включает пространственные и химические конфигурации. Полученные данные представляют собой ценную информацию для последующей интерпретации ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P .

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

Разработка эффективных катализаторов алкенолиза метилолеата и исследование влияния природы олефина на производительность и селективность процесса

Афанасьева А.В.^{1,2}, Нифантьев И.Э.^{1,2,3}, Виноградов А.А.¹

1 – Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

2 – Химический факультет НИУ "Высшая школа экономики", Москва, Россия

3 – Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

aan.naa00@mail.ru

Ограниченность природных запасов нефти и природного газа – актуальный стимул поиска альтернативных, возобновляемых источников органического сырья. Одним из таких источников является метилолеат (МО) – продукт переработки триглицеридов растительного происхождения. Каталитический кросс-метатезис МО под действием этилена и α -олефинов – перспективный путь к получению метиловых эфиров ненасыщенных кислот, децена-1 и высших α -олефинов (Рис. 1а), востребованных в производстве основ моторных масел и смазок, присадок к маслам и топливам, а также поверхностно-активных соединений [1].

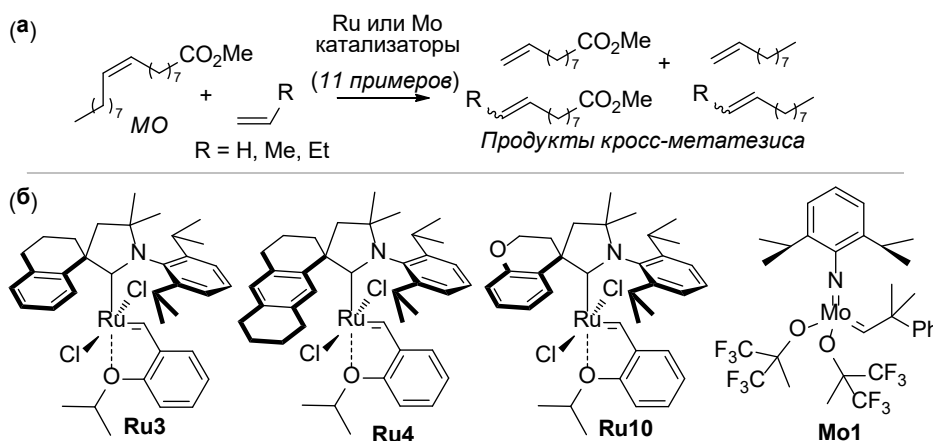


Рис. 1. Алкенолиз метилолеата (а); новые катализаторы – SCAAC комплексы Ru и комплекс сравнения Mo1

В ходе исследований, выполненных в Лаборатории металлоорганического катализа ИНХС РАН, разработан эффективный и масштабируемый подход к комплексам Ru со спиро-бициклическими алкиламинокарбенами (SCAAC) – представителям нового класса катализаторов метатезиса [2]. По результатам изучения процессов этенолиза, пропенолиза и бутенолиза МО, катализируемых SCAAC-Ru комплексами **Ru1–Ru10** и катализатором сравнения **Mo1** (Рис. 1б) выявлены соединения-лидеры по каталитической производительности (**Ru3**, **Ru4**) и селективности (**Ru4**, **Ru10**), установлены основные закономерности процесса в зависимости от природы катализатора и α -олефина.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-30010П.

Литература:

- [1] Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. // Green Chemistry. 2025. V. 27. P. 41-95.
- [2] Afanaseva A.V., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Minyaev M.E., Pyatakov D.A., Tavgorkin A.N., Bagrov V.V., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. // ChemSusChem. 2025. V. 18. P. e202402190.

Оксо-имидный гетерометатезис: на пути к более практичным гетерогенным катализаторам

Зарубин Д.Н., Бушков Н.С., Румянцев А.В., Пичугов А.В., Жижко П.А.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия
zaroubine@ineos.ac.ru

Гетерометатезис (метатезис гетероолефинов и гетероалленов, метатезис гетероенов [1]), реализуемый посредством металлокомплексного катализа, – относительно молодая ветвь развития в области метатезиса непредельных соединений. В последние годы в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа ИНЭОС РАН разрабатывается методология оксо-имидного гетерометатезиса [2], как одно из наиболее практически значимых направлений, нацеленных на создание оригинального общего подхода к формированию кратных связей $X=N$ ($X = C, S, N$), исходя из соответствующих оксо-субстратов (Рис. 1а). Переход от гомогенных систем к иммобилизованным на поверхности SiO_{2-700} производным, полученным с использованием техники *графтинга* из арсенала *SOMC* (Surface Organometallic Chemistry), позволил создать катализаторы на основе имидов ранних переходных металлов, в частности титана (Рис. 1б) [3-5], которые превзошли молекулярные предшественники по активности, стабильности, а также спектру приложений и вывели семейство реакций оксо-имидного гетерометатезиса в целом на качественно новый прикладной уровень [3,4,6-8]. Однако труднодоступность и высокая чувствительность подобных комплексных материалов к влаге воздуха является серьезным препятствием для широкого использования оксо-имидного гетерометатезиса в синтетической практике и стимулирует активный поиск более простых и практичных катализаторов. В качестве таковых нами предложены промышленно

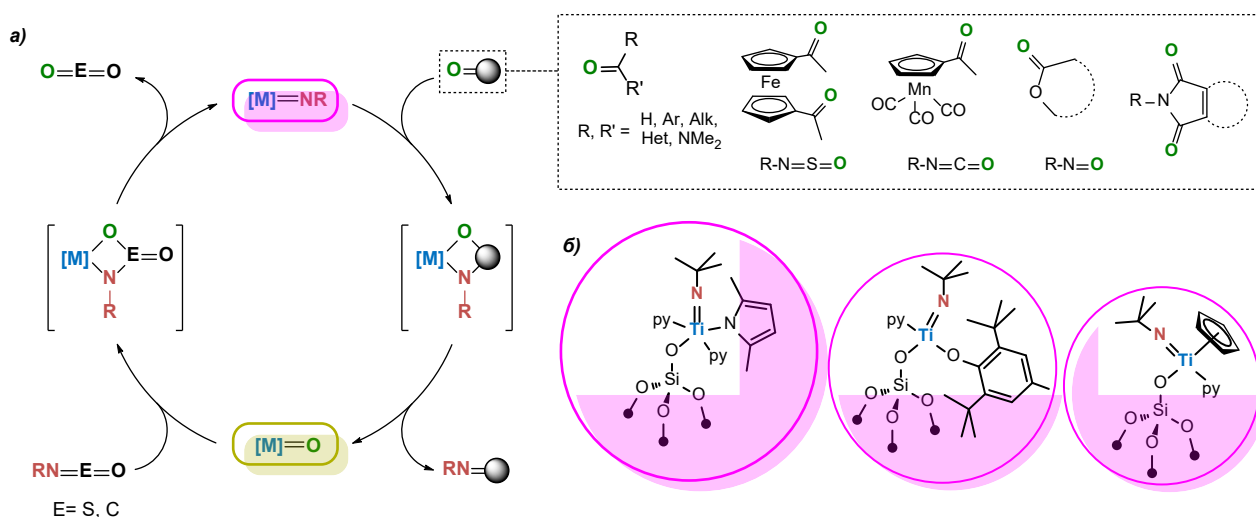


Рис. 1. Оксо-имидный гетерометатезис: а) Каталитический цикл; б) Ряд избранных катализаторов на основе имидов титана, иммобилизованных на SiO_{2-700} .

доступные материалы MO_x/SiO_2 (иммобилизованные на SiO_2 оксиды V, Mo и W), в разной степени активные (Рис. 2а) благодаря наличию в их поверхностных формах ключевых для катализа оксо-имидного гетерометатезиса терминальных $[M]=O$ -фрагментов. WO_3/SiO_2

оказался сопоставим с некоторыми катализаторами, полученными в рамках подхода *SOMC* и продемонстрировал хороший потенциал в синтезе широкого круга кетиминов (Рис. 2б), включая “проблемные” для классических методов [9]. В качестве альтернативы также предложен коммерчески доступный тетраамид титана, иммобилизованный на SiO_2 -700, который, в условиях пост-модифицирования *in situ* действием простейших анилинов (п-толуидин, *p*-анизидин), продемонстрировал каталитическую активность на уровне лучших аналогов [10] и открыл доступ к широкому кругу имицинов, амидинов, имидатов, иминов карбо- и гетероциклических, а также металлоорганических кетонов (Рис. 2в).

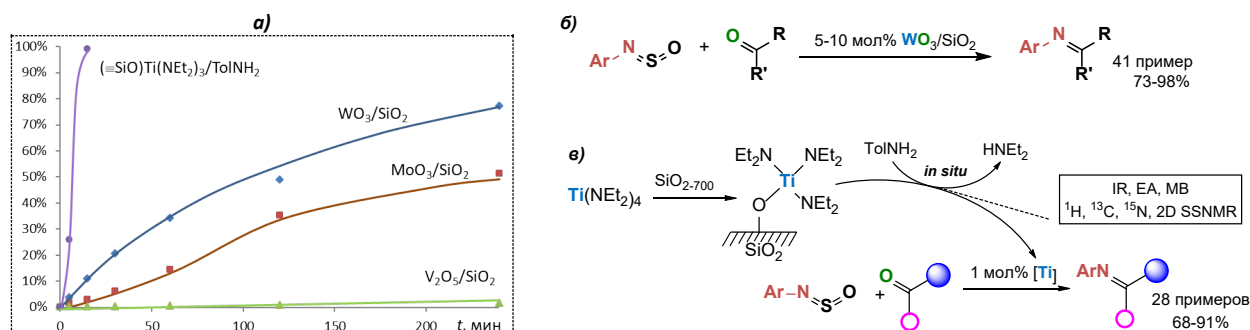


Рис. 2. Оксо-иминый гетерометатезис: а) Тестирование гетерогенных катализаторов в реакции между *N*-сульфинил-*p*-толуидином и бензофеноном (1 мол% [M], гептан, 98°C); б) WO_3/SiO_2 -катализируемый синтез кетонов; в) Иммобилизованный на SiO_2 -700 тетраамид титана: получение, модифицирование, характеристика и использование в катализе.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-10163.

Литература:

- [1] Johnson J.D., Zhukhovitskiy A.V. // ACS Catal. 2024. V.14. P.21-33.
- [2] Zhizhko P.A., Bushkov N.S., Pichugov A.V., Zarubin D.N. // Coord. Chem. Rev. 2021. V.448. 214112.
- [3] Zhizhko P.A., Pichugov A.V., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V.57. P.10879-10882.
- [4] Zhizhko P.A., Pichugov A.V., et al. // Organometallics. 2020. V.39. P.1014-1023.
- [5] A.V. Pichugov, N.S. Bushkov, et al. // Helv. Chim. Acta. 2022. V.105, e202200030.
- [6] Pichugov A.V., Bushkov N.S., et al. // J. Organomet. Chem. 2019. V.887. P.1-4.
- [7] Rumyantsev A.V., Pichugov A.V., et al. // Chem. Commun. 2021. V.57. P.2625-2628.
- [8] Bushkov N.S., Rumyantsev A.V., et al. // Mendeleev Commun. 2024. V.34. P.555-557.
- [9] Bushkov N.S., Rumyantsev A.V. et al. // ChemPlusChem. 2024. V.89. e202400029.
- [10] Rumyantsev A.V., Bushkov N.S. et al. // Dalton Trans. 2024. V.53. P.4976-4983.

Гомогенные и гетерогенные фотокатализаторы на основе комплексов Ru(II) и Ir(III) в реакции образования связи C(sp²)-N

Ионова В.А.^{1,2}, Абель А.С.¹, Аверин А.Д.¹, А. Bessmertnykh-Lemeune³, Белецкая И.П.¹

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

2 – Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

3 – École normale supérieure de Lyon, Laboratoire de Chimie, UMR 5182, Лион, Франция

v-ionova@mail.ru

Металлофоторедокс (metallaphotoredox) катализ является перспективной методологией проведения реакций, катализируемых комплексами переходных металлов, в мягких условиях, под действием видимого света [1]. Перспективными направлениями повышения эффективности используемых фотокатализаторов является использование биядерных комплексов [2] или иммобилизация катализаторов для возможности рециклизации [3]. Нами были разработаны фотокатализаторы гибридного типа, содержащие в своем строении дитопный лиганд, который способен одновременно связывать фотоактивный комплекс Ru(II) или Ir(III) и переходный металл (схема 1). Также получены регенерируемые фотокатализаторы путем иммобилизации комплексов иридия(III) на мезопористый диоксида титана с помощью фосфонатных якорных групп (схема 1).

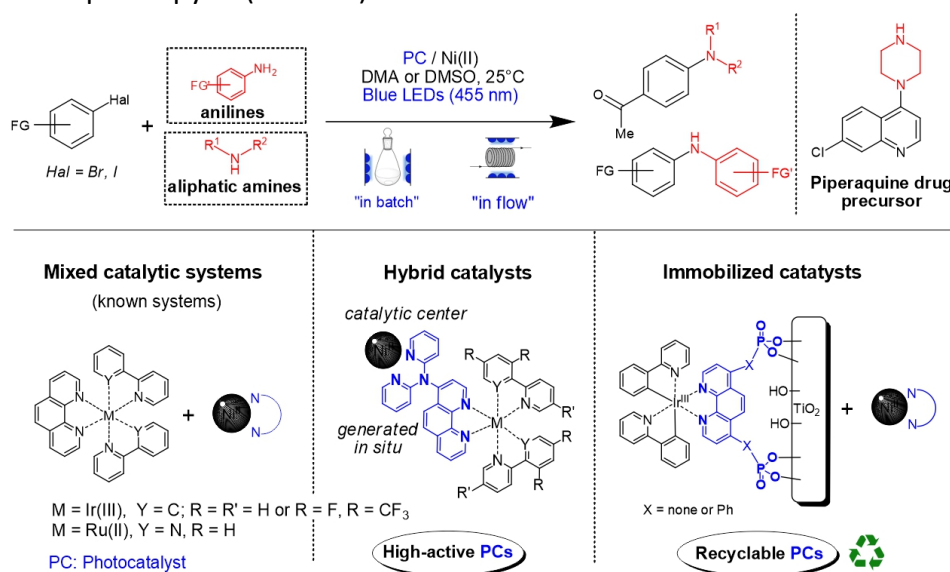


Схема. 1.

Возможности и преимущества новых фотокатализаторов в сравнении с известными каталитическими системами показаны в реакции Ni/фоторедокс C(sp²)-N сочетания. Активность гибридных фотокатализаторов оказалась выше в 2-3 раза, а гетерогенный фотокатализатор может быть рециклизован до 4-х раз.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение от 24.04.2024, № 075-15-2024-547).

Литература:

- [1] A. Chan, I. Perry, D. MacMillan, et al. *Chem. Rev.*, 2022, 122, 1485.
- [2] V. Ionova, A. Abel, A. Averin, I. Beletskaya. *Catalysts.*, 2023, 13, 768.
- [3] A. Yakushev, A. Abel, A. Averin, I. Beletskaya, et al., *Coord. Chem Rev.*, 2022, 458, 214331.

NHC молекулярный переключатель гетерогенного катализа: селективное гидрирование ненасыщенных углеводородов с использованием NHC-декорированных гетерогенных катализаторов

Шайдуллин Р.Р., Галушко А.С., Паршин Т.В., Анаников В.П.
Институт органической химии РАН, Москва, Россия
carbanod@ioc.ac.ru

Стабилизированные лигандами наночастицы благородных металлов, состоящие из металлического ядра и оболочки из молекулярных лигандов, привлекли к себе большое внимание благодаря своим настраиваемым свойствам, имеющим отношение как к фундаментальным исследованиям, так и к практическому применению. N-гетероциклические карбены (NHC) представляют собой мощную платформу для модуляции свойств наночастиц, включая их стабильность, растворимость, каталитическую активность и хемоселективность [1]. Однако, насколько нам известно, до сих пор не было сообщений о закреплении NHC на поверхности металлических наночастиц для облегчения высокоселективных реакций гетерогенного гидрирования.

Контроль хемо-, регио- и стереоселективности при гидрировании многофункциональных субстратов представляет большой интерес для фундаментальных и прикладных исследований. Полугидрирование алкинов до алкенов хорошо изучено с использованием биметаллических катализаторов на основе Pd, таких как катализаторы Линдлара, где высокая селективность по алкенам достигается за счет содействия десорбции алкенов и подавления избыточного гидрирования до алканов. Однако селективное гидрирование диенов, особенно асимметричных, остается сложной задачей для гетерогенных систем из-за необходимости региоселективности между двумя неэквивалентными связями C=C. Чтобы достичь этого, поверхность катализатора должна химически различать диеновые и моноеновые виды и распознавать положение связей C=C. Создание такой сложной реакционной среды для получения высоких выходов моноенов с использованием гетерогенных катализаторов на основе Pd на поддержке остается сложной задачей [2], [3].

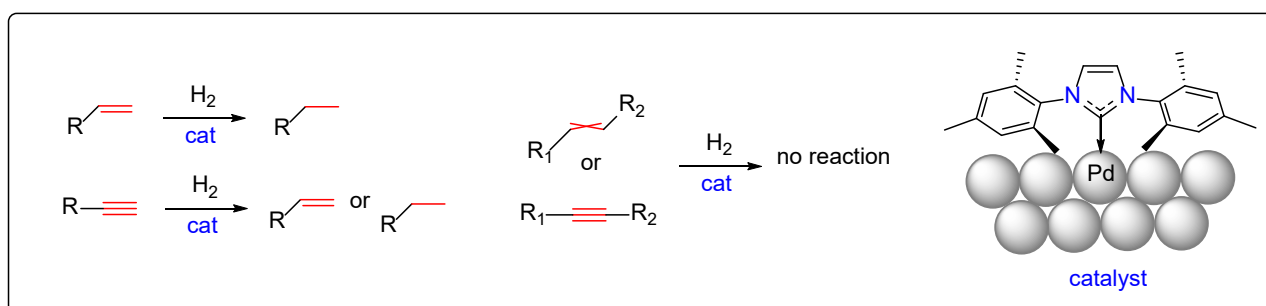


Рис. 1. Метод селективного гидрирования C-C связей катализатором на основе NHC@Pd/C.

В данной работе мы сообщаем о первом примере гетерогенного регио- и хемоселективного гидрирования диенов с использованием новой концепции: NHC-декорированные гетерогенные катализаторы, разработанные для точного контроля химии поверхности.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-43-02042.

Литература:

- [1] Peris E. // Chem. Rew. 2017, T.118, C. 9988-10031.
- [2] Miyazaki M., Furukawa S., Komatsu T. // J. Am. Chem. Soc. 2017, T.139, C. 18231-18239.
- [3] Li S., Wu Q., You X., Ren X., Du P., Li F., Zheng N., Shen H. // J. Am. Chem. Soc. 2024, T.146, C. 27852-27860.

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

Казаков М.О., Ревякин М.Е., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Парфенов М.В., Пахарукова В.П.,
Ларина Т.В., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
kazakov@catalysis.ru

Современный промышленный катализатор гидрокрекинга (ГК) – это бифункциональная система на основе кислотного цеолитсодержащего носителя с нанесенным на его поверхность гидрирующим компонентом. Активность, селективность и стабильность работы катализаторов гидрокрекинга определяется балансом между кислотным и гидрирующим компонентами, в качестве которых в большинстве случаев выступают нанесенные сульфиды переходных металлов и высокомодульный цеолит Y (USY) в составе носителя. Условия нанесения металлического компонента оказывают существенное влияние на соотношение гидрирующе-дегидрирующих и кислотных характеристик цеолитсодержащих катализаторов ГК, что представляет значительный интерес как потенциальная возможность для их дальнейшего совершенствования.

Для исследования влияния состава пропиточного раствора на физико-химические и каталитические свойства катализаторов ГК была приготовлена серия NiMo и NiW катализаторов на основе композитных носителей USY-Al₂O₃ (содержание USY 30 и 70 мас.%) и цеолита USY без добавления связующего. Для нанесения металлов использовались водные растворы предшественников металлов с добавлением лимонной кислоты (образцы NiMo-CA/USY-Al₂O₃ и NiW-CA/USY-Al₂O₃), фосфорной кислоты (образцы NiMo-PA/USY-Al₂O₃ и NiW-PA/USY-Al₂O₃) и без модификаторов (образцы Mo-Ni/USY-Al₂O₃ и NiW/USY-Al₂O₃).

Образцы носителей и катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция азота, РФА, ЯМР, ИК спектроскопия адсорбированного пиридина, ТПВ, ЭСДО, ПЭМ, РФЭС и др. Данные РФА, ТПВ, ЭСДО, ПЭМВР и РФЭС показывают, что состояние и морфология нанесенных металлов в катализаторах различаются. Установлено, что использование лимонной или фосфорной кислоты в составе пропиточного раствора приводит к увеличению доли легковосстанавливаемых высокодисперсных соединений молибдена. Лимонная кислота способствует формированию высокодисперсной фазы β-NiMoO₄, которая является предшественником высокоактивной фазы NiMoS типа II. При этом показано, что добавление фосфорной кислоты значительно снижает объем мезопор цеолита USY, что в большей степени проявляется для модельных образцов NiMo-PA/USY и NiW-PA/USY. В то же время пропитка растворами различного состава влияет и на кислотные свойства катализатора.

УД-III-1

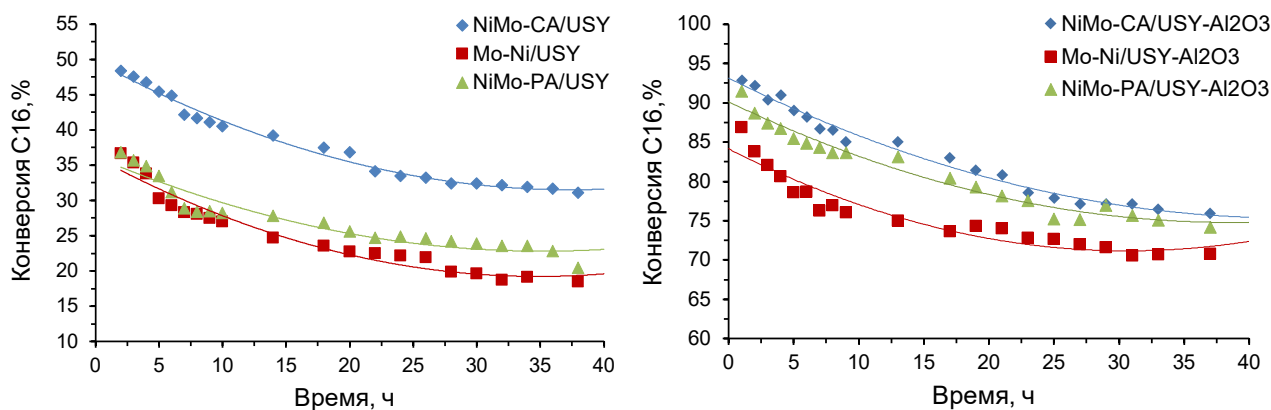


Рис. 1. Степень превращения гексадекана на катализаторах NiMo/USY и NiMo/USY-Al₂O₃

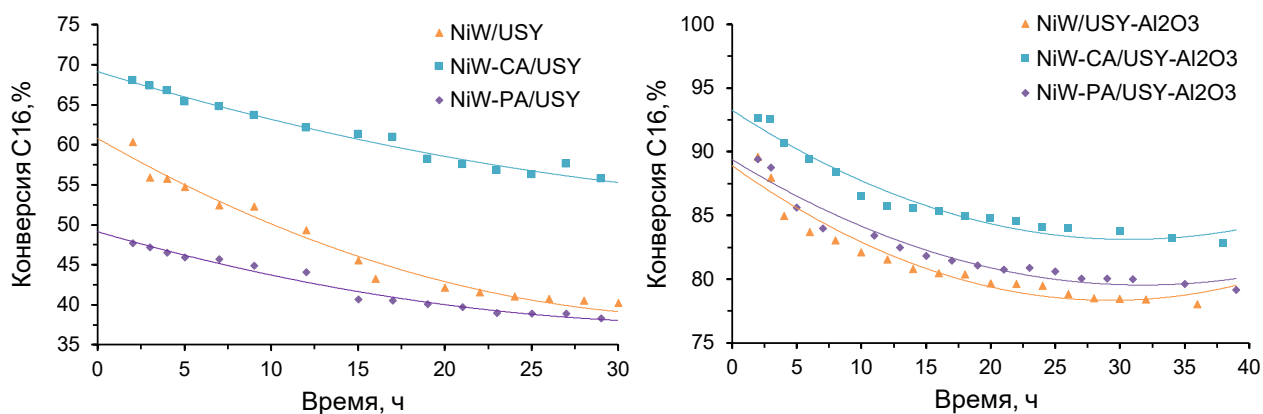


Рис. 2. Степень превращения гексадекана на катализаторах NiW/USY и NiW/USY-Al₂O₃

Катализаторы были протестированы в гидрокрекинге гексадекана (320°C; 4.0 МПа; H₂/сырье 300 об./об.). Показано, что NiMo и NiW катализаторы, приготовленные с лимонной кислотой в составе пропиточного раствора, обладают более высокой активностью по сравнению с другими образцами. Катализаторы, приготовленные с фосфорной кислотой (за исключением катализатора NiW-PA/USY), имеют либо промежуточную активность, либо близки по активности к катализаторам, приготовленным без добавления модификатора в пропиточный раствор. Более высокая активность NiMo и NiW катализаторов, приготовленных с лимонной кислотой, была подтверждена по результатам тестирования в гидрокрекинге вакуумного газойля.

В результате работы показано, что предшественники активного компонента, полученные при приготовлении пропиточных растворов с добавлением лимонной кислоты, фосфорной кислоты и без модификаторов, по-разному взаимодействуют с цеолитом USY и оказывают влияние на обе функции бифункционального катализатора ГК. Данный подход может быть использован для регулирования как гидрирующих, так и кислотных свойств цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга.

**О роли галогенирования в усовершенствовании микросферического
алюмохромового катализатора неокислительного дегидрирования низших
парафинов**

Егорова С.Р., Иванова А.З., Ермолаев Р.В., Ламберов А.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Segorova@rambler.ru

Неокислительное дегидрирование низших парафинов - важный процесс нефтехимии, позволяющий получать изобутилен, пентены и изопрен, которые в дальнейшем используют для получения синтетических каучуков, полимерных волокон, высокооктановых добавок для топлив. Технология FBD-4 обеспечивает эффективное получение олефинов в условиях атмосферного давления. Её особенность – дегидрирование парафинов в кипящем слое микросферического алюмохромового катализатора с размером гранул 20-150 мкм, циркулирующего в системе «реактор-регенератор». Преимуществами технологии являются высокая скорость реакции, возможность регенерации катализатора без остановки производства, а также экономическая эффективность. Алюмохромовый катализатор представляет собой носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на который нанесены активный компонент (оксид хрома), промотор (оксид калия), и модификаторы. Характер распределения кислородных соединений хрома в катализаторе оказывает значительное влияние на его каталитические свойства. Одним из способов воздействия на распределение активных в реакции дегидрирования парафинов частиц хрома является модифицирование поверхности носителя, например, диоксидом кремния, оловом, оксидами циркония, цинка.

Как известно, галогенирование поверхности увеличивает активность катализаторов крекинга, изомеризации, алкилирования, полимеризации, диспропорционирования.

В работе изучено влияние модифицирования алюмохромовых катализаторов фторсодержащими соединениями на состояние активных центров и каталитические показатели в процессе дегидрирования изобутана в изобутилен в кипящем слое.

Объектами исследования являлись микросферические алюмохромовые катализаторы с размером гранул 40-150 мкм. Для их синтеза использовали промышленные алюмооксидные носители со структурой бемита. Катализаторы готовили пропиткой носителей водным раствором хромовой кислоты, карбоната калия и модификатора с последующей сушкой в вакууме.

NiMoW массивные катализаторы гидроочистки: влияние условий приготовления и сульфидирования NiMoW катализатора на формирование активной фазы

Надеина К.А., Мухачёва П.П., Ватутина Ю.В., Будуква С.В., Герасимов Е.Ю.,

Пахарукова В.П., Просвирин И.П., Ларина Т.В., Климов О.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

lakmallow@catalysis.ru

Массивные катализаторы гидроочистки (ГО) привлекают много внимания среди разработчиков катализаторов и исследователей в этой области. Данные катализаторы вызывают повышенный интерес за счет высокого содержания активных металлов на единицу объема катализатора, что, при правильном обеспечении доступа к активным центрам, приводит к многократному увеличению активности каталитической загрузки. До настоящего времени наиболее известным высокоактивным массивным катализатором ГО, представленным на рынке, являлся катализатор серии “Nebula” фирмы Albemarle [1]. Однако способ его приготовления является “know-how” фирмы производителя, а доступность на рынке катализаторов в связи с проводимой санкционной политикой сомнительна. Учитывая этот факт, а также тенденции по увеличению доли вторичных фракций в традиционных процессах переработки прямогонного сырья, разработка отечественного массивного катализатора ГО является весьма актуальной задачей.

Получение гранулированного массивного катализатора состоит из синтеза предшественника активной фазы с последующей пластификацией и термообработкой. Параметры синтеза NiMoW предшественника активной фазы являются определяющими для формирования активных центров катализатора. Поэтому в данной работе исследовали влияние способа синтеза NiMoW предшественника, мольного соотношения Mo/W, а также влияние параметров сульфидирования на физико-химические характеристики получаемых образцов и их активность в ГО.

Для выбора способа синтеза NiMoW предшественника были приготовлены три образца наиболее распространенными способами: методом соосаждения (NiMoW-ОС), методом гидротермального синтеза (NiMoW-ГС) и методом распылительной сушки раствора, содержащего соединения активных металлов (NiMoW-РС). Мольное отношение Ni/Mo/W составляло 1/0.5/0.5.

Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что образец NiMoW-ГС представляет собой смесь пластинчатых частиц, размеры которых варьируются от очень маленьких (около 1 мкм) до около 35 мкм. Образец NiMoW-ОС содержит в основном небольшие сферы диаметром 1-2,5 мкм, тогда как образец NiMoW-РС содержит сферические и полусферические частицы размером около 2-10 мкм. Согласно данным ЭДС, в случае распылительной сушки раствора или гидротермального синтеза распределение молибдена, вольфрама и никеля равномерное, тогда как для образца, полученного методом осаждения, наблюдаются области, обогащенные молибденом. Установлено, что процедура синтеза оказывает значимый эффект на формирование оксидного предшественника в NiMoW частицах. По данным РФА активные металлы в образцах, полученных гидротермальным

методом преимущественно включены в индивидуальные оксиды вольфрама (WO_3 или $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$), смешанные оксиды в форме ($\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$) или в форме различных молибдатов (NiMo(W)O_4). Образец, полученный методом осаждения, содержит только рефлексы от $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ фазы, тогда как при распылительной сушке фазовый состав соответствует смеси $\alpha\text{-NiMoO}_4$, WO_3 , NiWO_4 и NiO фаз. Тестирование катализаторов в гидроочистке прямогонной дизельной фракции показало, что синтез NiMoW предшественника методом распылительной сушки раствора позволяет получить наиболее активный катализатор – константа гидрообессеривания данного образца более чем в 1.5 раза выше в сравнении с остальными.

Далее был разработан метод получения гранулированного катализатора и проведено исследование влияния мольного соотношения Ni/Mo/W в предшественнике при варьировании соотношений Mo/W в следующих пределах 1/0/1, 1/0.25/0.75, 1/0.5/0.5, 1/0.75/0.25, 1/1/0. Методом РФА показано, что молибден в катализаторах содержится в виде $\beta\text{-NiMoO}_4$ и $\alpha\text{-NiMoO}_4$ и основное отличие среди образцов состоит в соотношении данных фаз. Установлено, что содержание W в катализаторах коррелирует с преобладающим содержанием стабильной α -модификации над $\beta\text{-NiMoO}_4$. Анализ сульфидных катализаторов показал, что в образцах присутствует два типа фаз: 1. Частицы сульфида NiMo или NiW , равномерно распределенные на связующем компоненте (оксиде алюминия), 2. Массивный сульфид никеля и смешанные частицы сульфида NiMoW , NiMo и NiW . В зависимости от состава катализатора соотношение объемных компонентов также меняется. Тестирование катализаторов в гидроочистке прямогонного вакуумного газойля показало, что наилучшая активность достигается для катализатора с мольным отношением Ni/Mo/W 1/0.15/0.85.

Учитывая, что завершающей стадией формирования активного компонента является стадия сульфидирования, проведено варьирование условий жидкофазного сульфидирования, а именно температуры, времени и давления водорода. Данные РФА показали, что для катализаторов наблюдаются интенсивные дифракционные рефлексы Ni_3S_2 и MoS_2/WS_2 , при этом сульфидные частицы имеют высокую дисперсность и плохую окристаллизованность. Обнаружена корреляция между областью когерентного рассеяния (ОКР) частиц сульфида никеля и активностью катализаторов в ГО – чем больше ОКР Ni_3S_2 , тем ниже активность катализатора. Обнаружено, что наиболее активный катализатор содержит наибольшее количество активной сульфидной фазы – 100 % Mo^{4+} и 88.5 % Ni в NiMo(W)S фазе. В результате установлено, что наилучшими условиями жидкофазного сульфидирования гранулированных массивных катализаторов являются: продолжительность первой (240°C) и второй (340°C) стадий – 16 ч, $\text{H}_2/\text{сырье}$ – $300 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$, ОСПС – 2 ч^{-1} , P – 3.8 МПа.

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

Литература:

[1] Plantenga, F.L. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2003, V. 145, 407–410.

Совместное превращение н-додекана и 2-метилтиофена на модифицированных катионами железа и марганца цеолитах ZSM-5

Потапенко О.В., Ковеза В.А., Изоитко А.И., Гордеева О.С., Бобкова Т.В., Кузюбердина Е.О.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия
potap@ihcp.ru

Процесс каталитического крекинга вакуумных дистиллятов позволяет получать ценные продукты – бензиновую фракцию и легкие олефины (пропилен и бутилены), составляющие более 50 и 90 % от соответствующих товарных продуктов современного нефтеперерабатывающего предприятия. В то же время в сырье каталитического крекинга присутствует большое количество гетероатомных соединений, что приводит к снижению активности катализатора и загрязнению продуктов (в том числе бензина) сернистыми соединениями. Введение новых или модифицирование существующих компонентов катализатора крекинга позволяет изменять направление превращения углеводородов и гетероатомных соединений. Существенное влияние на селективность образования сероводорода и легких олефинов оказывает активность катализатора в осуществлении реакции межмолекулярного переноса водорода. В работе [1] показано, что увеличение вклада реакций данного типа, достигаемое за счёт изменения состава катализатора и/или состава сырья, способствует повышению выхода газообразных серасодержащих продуктов и увеличению выхода ароматических соединений в бензине крекинга (отражается в повышении октанового числа бензина), но приводит к снижению выхода легких олефинов.

Модифицирование цеолита ZSM-5 катионами металлов (Zn, Ga, Fe, Mn, La, Li, Na, K, Cs и другие) [2, 3] позволяет изменять кислотные свойства цеолита, что, как следствие, отражается на активности катализатора в осуществлении реакций межмолекулярного переноса водорода. При этом в цеолитах возможно образование парных кислотных центров Льюиса и Бренстеда, подобных описанным в [1]. Наряду с изменением кислотных свойств в цеолите возможно образование центров гидрирования-дегидрирования, обусловленных наличием металла-модификатора.

В настоящей работе рассмотрено влияние модифицирования цеолита ZSM-5 катионами марганца и железа на направление совместного превращения н-додекана и 2-метилтиофена.

Проведенные исследования продемонстрировали, что модифицирование соединениями марганца и железа цеолита ZSM-5 с модулем $\text{Si}/\text{Al}_2 = 23$ приводит к существенному увеличению общей концентрации кислотных центров на 88-89 % (с 1245 до 2340 мкмоль/г для модифицированного марганцем цеолита ZSM-5 и до 2355 мкмоль/г для модифицированного железом цеолита ZSM-5), что связано с формированием сильных кислотных центров с участием катионов металлов. В случае цеолита с более высоким модулем $\text{Si}/\text{Al}_2 = 80$ изменения кислотности являются незначительными, что обусловлено снижением обменной емкости и уменьшением вероятности образования структурных конфигураций с катионами Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe_2O^{2+} и Mn_2O^{2+} , способствующих формированию значительного количества сильных кислотных центров Льюиса (см. рис. 1).

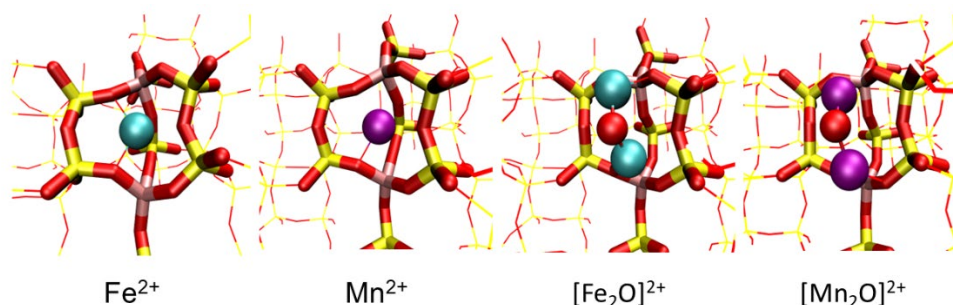


Рис.1 Структура кислотных центров в структуре каркаса цеолитов, образованных замещением Si на Al в положении T1-T7 и встраиванием катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mn_2O^{2+} и Fe_2O^{2+} в катионные вакансии цеолита (Si – желтый, O – красный, Al – розовый, Fe – голубой, Mn – фиолетовый, DFT MN15/def2-SVP (оптимизация геометрии) // MN15/def2-TZV2P (энергия))

Изменение кислотных свойств модифицированного катионами переходных металлов цеолита и образование новых активных центров дегидрирования обуславливает значительное изменение его каталитических свойств при превращении н-додекана и 2-метилтиофена (см. рис. 2). Введение модификатора позволяет повысить выход легких олефинов на 45 отн.% и снизить содержание серасодержащих соединений в жидких продуктах на 46 отн.% по сравнению с цеолитом в H-форме.

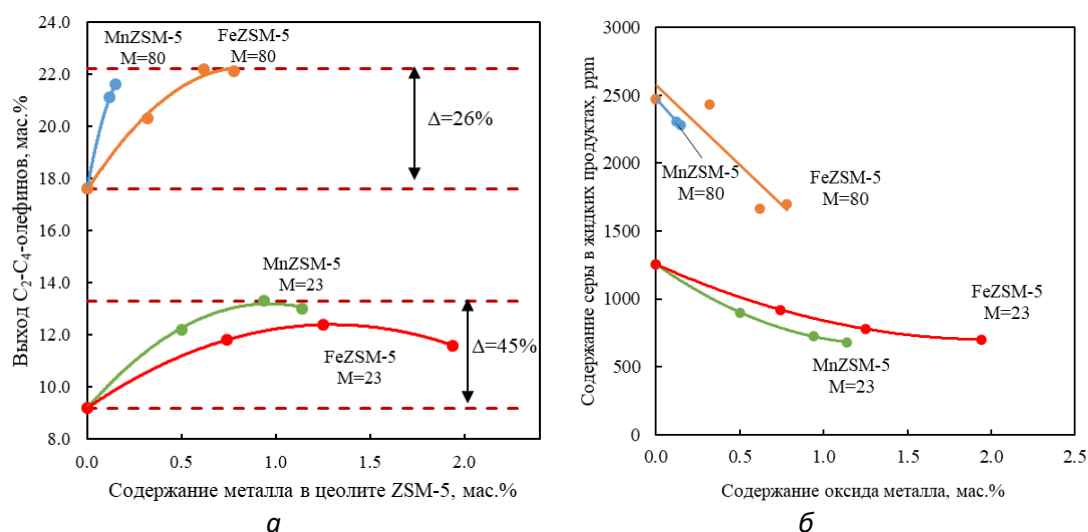


Рис. 2. Зависимость выхода лёгких олефинов (а) и содержания серы в жидких продуктах (б) от содержания модификатора в цеолите ZSM-5 и его силикатного модуля при каталитическом крекинге н-додекана (527°C, время подачи сырья – 180 с, соотношение катализатор/сырьё – 4)

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

Литература:

- [1] Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Лихолобов В.А. // Успехи химии. 2023. Т.92. №1. RCR5065:1-31.
- [2] Ковеза В.А., Потапенко О.В., Лавренов А.В. // Катализ в промышленности. 2023. Т.23. №4. С.45-64.
- [3] Гилязутдинова А.С., Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Доронин В.П., Огурцова Д.Н., Ковеза В.А. // Современные молекулярные сита. 2024. Т.6. №2. С.46-52.

Гидроизомеризация гексадекана на Ni/ZSM-23 катализаторах: влияние кислотности и текстурных характеристик цеолита

Парфенов М.В., Пирютко Л.В., Климов О.В., Носков А.С., Казаков М.О.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

parfenov@catalysis.ru

Эффективный бифункциональный катализатор гидроизомеризации линейных углеводородов подразумевает баланс между гидрирующей и изомеризующей активностями. Такой баланс может быть достигнут как за счет варьирования природы и концентрации гидрирующего компонента, так и за счет варьирования кислотности цеолитного компонента. В качестве гидрирующего компонента обычно используют дорогие металлы платиновой группы. Представляется важным поиск возможности замены платиновых металлов на более дешевые, например, Ni. Другим важным фактором является доступность активных центров катализатора для реагирующих молекул, которая, как считают, обеспечивается с помощью формирования транспортных мезопор в кристаллах цеолита. В рамках данной работы установлено влияние кислотности цеолита и текстурных характеристик Ni/ZSM-23 катализатора на его каталитические свойства в гидроизомеризации н-гексадекана.

С использованием ДМФА в качестве темплата была приготовлена серия образцов ZSM-23 с различным отношением Si/Al и различными текстурными характеристиками. Для сравнения был также использован порошок цеолита производства Zeolyst (MTT1). Катализаторы готовили путем пропитки носителей (прессованного порошка цеолита) раствором соли никеля с расчетной концентрацией нанесенного никеля 5 масс. %.

Образцы цеолитов и катализаторов были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: РФА, низкотемпературная адсорбция азота, ПЭМ, СЭМ, ЯМР, AES ICP, ТПВ, ТПД NH₃. С помощью РФА было показано, что практически все синтезированные образцы цеолитов содержат только фазу МТТ с достаточно высокой кристалличностью. По данным AES ICP соотношение SiO₂/Al₂O₃ в образцах варьируется от 53 до 109. Для ряда образцов был определен решеточный модуль с использованием ЯМР на ядрах ²⁹Si и ²⁷Al, который оказался достаточно близким к определенному с помощью AES ICP. Согласно данным СЭМ, все исследуемые образцы цеолитов имеют игольчатую морфологию, характерную для цеолитов МТТ. Однако длина и толщина кристаллов, а также степень их агломерации существенно отличаются. Подобные отличия в морфологии приводят к заметной разнице в текстурных характеристиках. Как видно из таблицы 1, для всех образцов цеолитов, кроме МТТ6, характерны высокие значения S_{БЭТ} и V_{микро}. При этом объем мезопор катализаторов и кислотность цеолитов по данным ТПД NH₃ существенно отличаются. Образцы были разделены на две категории: первая с относительно постоянным объемом мезопор (±20%) и меняющейся кислотностью, вторая с относительно постоянной кислотностью (±10%) и существенно отличающимся объемом мезопор. Катализаторы были испытаны в гидроизомеризации н-гексадекана в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Перед проведением испытаний (1.5 г катализатора, 4.0 МПа, МСПС 4.0 ч⁻¹, H₂/сырье 600 (объем))

катализаторы восстанавливали при 450°C в водороде. Результаты испытаний приведены на рис. 1. В качестве меры активности использована температура достижения максимального выхода, в качестве меры селективности – максимальный выход изомеров C₁₆. Из рисунка видно, что кислотность цеолита при относительно постоянном объеме мезопор оказывает значительное влияние на активность катализатора: увеличение кислотности приводит к снижению температуры достижения максимального выхода. При этом зависимость выхода изомеров от кислотности имеет выраженный максимум. Следует отметить, что Ni-содержащие катализаторы обеспечивают достаточно высокие выходы изомеров C₁₆, до 70%. В то же время, вопреки устоявшемуся в литературе мнению, значительное изменение в объеме мезопор катализатора при относительно постоянной концентрации кислотных центров цеолита практически не оказывает влияния на активность и селективность катализатора. В докладе будут обсуждены возможные причины этого явления.

Таблица 1. Физико-химические свойства цеолитов и катализаторов

Шифр образца	Носитель				Катализатор
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _{БЭТ} м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	C _{кисл} , мкмоль/г	V _{мезо} , см ³ /г
МТТ1	62	195	0.061	377	0.36
МТТ2	104	288	0.094	217	0.19
МТТ3	96	274	0.076	170	0.36
МТТ4	53	225	0.067	305	0.42
МТТ5	106	215	0.075	164	0.22
МТТ6	98	87	0.022	98	0.27
МТТ7	109	311	0.101	188	0.23
МТТ8	101	293	0.078	209	0.42

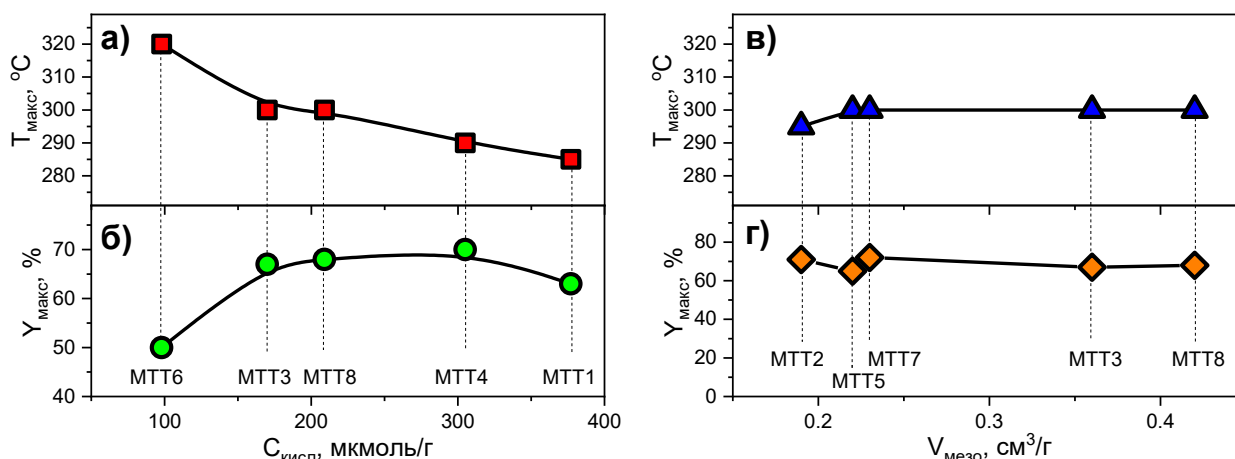


Рисунок 1 – Зависимость каталитических свойств от физико-химических характеристик: температуры максимального выхода изомеров (а) и максимального выхода изомеров (б) от кислотности цеолита; температуры максимального выхода изомеров (в) и максимального выхода изомеров (г) от объема мезопор катализатора

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

Катализаторы изомеризации алканов C₅-C₇ на основе анион-модифицированного диоксида циркония

Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Шкуренок В.А., Лавренов А.В., Казанцев К.В.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Омск, Россия
smolikov@ihcp.ru

Производство автомобильных бензинов в России в 2023 г. составило 39,8 млн т. тонн, при этом доля современных автомобильных бензинов АИ-92 и АИ 95 составляет 61% и 38%. В нашей стране действуют жесткие требования к качеству автомобильных бензинов по содержанию ароматических и олефиновых углеводородов, а также по содержанию серы [1]. Отечественные НПЗ должны перестраивать структуру вторичных процессов и добиваться качественного улучшения выпускаемых в оборот товарных бензинов. Одним из главных сырьевых источников для приготовления экологически чистых бензинов являются продукты переработки прямогонной фракции нк÷180°C в высокооктановые компоненты. Пентан-гексановая фракция нк÷70°C перерабатывается по технологии изомеризации; фракция 100÷180°C содержит C₇+-углеводороды и подвергается каталитическому риформированию; а средняя фракция 70÷100°C (в основном C₇-углеводороды) квалифицированной переработки не имеет. Направление данной фракции в сырье для риформинга на многих НПЗ добавляет в товарный бензин ароматические углеводороды и ухудшает экологические характеристики бензинов.

В работе рассмотрены новые катализаторы для изомеризации легких бензиновых фракций для получения высокооктановых компонентов товарных бензинов, удовлетворяющих требованиям технического регламента:

- нанесенные сульфатциркониевые катализаторы изомеризация бензиновых фракций нк÷70°C с добавками металлов Pt и Pd;
- вольфраматсодержащие циркониевые катализаторы, в т.ч. на носителе оксиде алюминия, для изомеризации прямогонной бензиновой фракции 70÷100°C.

Для сульфатциркониевых катализаторов изучено влияние предшественников оксида алюминия, который служит исходной пористой матрицей, добавок модификаторов (Sn, Fe, Mn) в гидроксид алюминия на стадии пептизации, на каталитические показатели нанесенных на Al₂O₃ сульфатциркониевых катализаторов в реакции изомеризации гексана. Показано, что размер частиц нанесённой тетрагональной фазы ZrO₂ зависит от предшественника добавляемого в гидроксид алюминия модификатора. Например, в случае использования гидроксида олова размер частиц составляет 3,2 нм, для хлорида олова (IV) – 8,3 нм, для сульфата олова (IV) – 8,4 нм. Меньший размер частиц активной фазы диоксида циркония обеспечивает более высокую удельную поверхность и, как следствие, более высокие показатели в реакции изомеризации. Выход суммы изомеров и глубина изомеризации с использованием катализатора, приготовленного на оксиде алюминия с добавлением гидроксида олова, приближается к показателям современных промышленных катализаторов.

УД-III-6

Важно отметить, что содержание дорогостоящего активного компонента в нанесенном катализаторе в 2-3 раза ниже по сравнению с массивными катализаторами.

Для процесса изомеризации гептановой фракции 70÷100°C предлагается катализатор на основе активного компонента WO_3-ZrO_2 , в т.ч. нанесенного на оксид алюминия. В качестве металлического компонента изучено влияние добавления в катализатор Pt или Pd. Показано, что предпочтительней использовать палладий, который обеспечивает более высокую активность катализатора в изомеризации C_7 -углеводородов.

Интегрирование процессов получения высокооктановых экологических компонентов бензинов с заводскими технологиями переработки бензиновых фракций дает ряд преимуществ – уменьшается содержание ароматических углеводородов без потери октанового числа товарных продуктов при производстве моторных топлив, практически полностью удаляется опасный компонент бензол.

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

Литература:

[1] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011.

Ключевые аспекты влияния добавления давсонита/скарброита на свойства $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки нефтяного сырья

Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Пахарукова В.П., Почтарь А.А., Лашинская З.Н., Ларина Т.В., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
y.vatutina@catalysis.ru

В качестве катализаторов гидроочистки нефтяных фракций используют нанесённые $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы. Для получения высокоактивного катализатора необходимо формирование активного компонента (CoMoS фазы) с высокой дисперсностью, локализованного в порах доступных для молекул сырья. Поэтому алюмооксидный носитель катализатора гидроочистки должен обладать развитой удельной поверхностью (S) и объёмом пор (V). Наиболее часто при попытке улучшить свойства предшественника оксида алюминия – псевдобемита, удаётся увеличить величину S , при этом уменьшается V катализатора. Одной из перспективных добавок к носителю катализатора гидроочистки является гидроксоалюмокарбонат (ГАК). В литературе встречаются работы, в которых в качестве добавки для приготовления носителя использовали давсонит, который после прокаливания имел величину S более $250 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом V был более $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$ [1]. Схожие данные о более высокой S прокалённого давсонита, в сравнении с прокалённым псевдобемитом приведены в работах [2,3]. Вопрос влияния добавления давсонита или других ГАК, например, скарброита, на свойства Al_2O_3 носителя и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов гидроочистки детально не изучен в литературе. В данной работе выполнено исследование свойств давсонита и скарброита на фазовый состав и текстурные свойства Al_2O_3 носителей, особенности формирования активного компонента и активность $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

В ходе работы готовили образцы давсонита с различным содержанием скарброита с использованием метода автоклавирования. Условия приготовления и обозначения образцов приведены в таблице 1. В качестве образца сравнения использовали порошок псевдобемита (ПБ), приготовленный аналогично образцу, описанному в работе [4]. S образцов, прокалённых при 550°C , варьировалась от 225 до $308 \text{ м}^2/\text{г}$, V от 0,47 до $0,55 \text{ см}^3/\text{г}$ (Таблица 1).

Таблица 1 – Условия приготовления порошков и их характеристики

Образец порошка	моль Al /моль NH_4HCO_3	$T_{\text{ав}}^*$, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{с}}^{**}$, $^\circ\text{C}$	Фазовый состав	S , $\text{м}^2/\text{г}$	V , $\text{см}^3/\text{г}$
P _{130, 230, 1:3}	1:3	130	230	Давсонит	308	0.53
P _{80, 230, 1:4}	1:4	80	230	Давсонит/скарброит	229	0.47
P _{100, 190, 1:5}	1:4	130	230	Давсонит/скарброит	286	0.51
P _{80, 190, 1:5}	1:4	80	230	Скарброит	225	0.55
ПБ	-	130	230	Псевдобемит	180	0.50

*- температура автоклавирования; **- температура сушки

Гранулированные носители готовили путём экструзии пластичной пасты, приготовленной путём смешения порошка ГАК (50 % масс.), связующего - псевдобемита с пластифицирующим агентом (раствор азотной кислоты). После экструзии проводили сушку и прокаливание при 110 и 550°C 4 ч в токе воздуха. Носители обозначены Н-х, где х – порошок ГАК (Таблица 2). На основе носителей готовили CoMo -катализаторы методом вакуумной пропитки CoMo -

раствором. После катализаторы сушили при 120 °С в токе воздуха. Здесь и далее катализаторы обозначены С-х, где х – порошок ГАК. Элементный состав катализаторов был близким (12.5 % Мо, 3.5 % Со и 0.8 % Р).

Таблица 2 – Характеристики образцов носителей и результаты тестирования катализаторов

Носитель	Результаты азотной порометрии			Влагоём- кость, см ³ /г	Катализатор	Результаты тестирования катализаторов		
	S, м ² /г	V, см ³ /г	D _{пор} , нм			X _{дбт} , %	Селективность, %	
							Бифенил	Фенилциклогексан
Н-Р _{130, 230, 1:3}	245	0.66	10.7	1.2	С-Р _{130, 230, 1:3}	89.7	98.7	1.3
Н-Р _{80, 230, 1:4}	196	0.63	12.9	0.9	С-Р _{80, 230, 1:4}	82.7	98.8	1.2
Н-Р _{100, 190, 1:5}	232	0.69	12.0	1.2	С-Р _{100, 190, 1:5}	77.5	98.7	1.3
Н-Р _{80, 190, 1:5}	243	0.62	10.2	1.1	С-Р _{80, 190, 1:5}	83.9	98.6	1.4
Н-ПБ	190	0.6	9.0	0.8	С-Al ₂ O ₃	82.4	99.0	1.0

Носители с добавлением ГАК имели величину S выше (196-245 м²/г), в сравнении с образцом из псевдобемита (190 м²/г) (Таблица 2), большее увеличение S достигалось при добавлении давсонита. Объём мезопор при этом возрастал в меньшей степени, с 0.6 до 0.62-0.69 см³/г, в сравнении с Н-ПБ. Также было отмечено увеличение влагоёмкости при добавлении в носитель как давсонита, так и скарброита с 0.8 до 0.9-1.2 см³/г, что обусловлено увеличением доли макропор. Методом ПЭМВР обнаружено, что добавление давсонита и скарброита приводит к формированию аморфной фазы Al₂O₃. При этом в случае добавления скарброита некоторая часть формирует γ -Al₂O₃. В сульфидированных катализаторах на аморфных участках поверхности Al₂O₃ отмечалась более высокая плотность локализации частиц активного компонента, в сравнении с хорошо окристаллизованными. Увеличение степени визуализации частиц активного компонента косвенно свидетельствует об уменьшении взаимодействия частиц активного компонента с носителем. Данное предположение подтверждено результатами исследования катализаторов в оксидной форме методом ЭСДО-спектроскопии в УФ-Вид области. Для катализаторов на основе носителя как с давсонитом, так и со скарброитом, отмечено уменьшение доли CoAl₂O₄ и увеличение доли β -CoMoO₄. Описанные изменения в большей степени были отмечены для катализатора на основе давсонита. Также по результатам РФЭС для катализатора на основе только давсонита отмечено увеличение CoMoS/Al с 0.35 до 0.43. Отмеченные изменения в катализаторе при добавлении давсонита привели к увеличению активности катализатора. По результатам тестирования в модельной смеси (2500 ppm S) при $p=35$ атм, МСПС=80 ч⁻¹, соотношение H₂/сырье=500, T=270 °С катализатор на основе носителя с добавлением давсонита показал наибольшую величину конверсии (X_{дбт}) - 89.4 %.

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

Литература:

- [1] Hu X. and etc. // Mater Res Bull. 2012. V.47. P. 4271–4277.
- [2] С.М.С. FIGUEIREDO and etc. // Catalysis Today. 1989. V.5. P. 433-442
- [3] T. Jie and etc. // J. Cent. South Univ. 2022. V.29. P. 1147—1160.
- [4] V.V. Danilevich and etc. // Superlattices and Microstructures. 2018. V.120. P. 148-160.

Опыт производства и применения углеродных материалов в катализе

Сырьева А.В., Резанов И.В., Мироненко Р.М., Юрпалова Д.В., Пучков С.С., Лавренов А.В.
*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Омск, Россия
scientia@ihcp.ru*

Углеродные материалы давно используются в гетерогенном катализе. Для создания новых или усовершенствования действующих каталитических процессов практический интерес вызывают углеродные материалы, выпускаемые в промышленных масштабах. К таким материалам можно отнести электропроводные марки технического углерода и композиты на их основе, выпускаемые Центром новых химических технологий ИК СО РАН.

Продуктовая линейка марок технического углерода ЦНХТ ИК СО РАН включает в себя более 10 наименований, в том числе П267-Э, П268-Э, Термокс П277-ХИТ, П278-Э, П366-Э, П367-Э, П399-Э. Электропроводный технический углерод традиционно применяют для создания электропроводных, антистатических полимеров, а в последнее время наибольшую популярность приобретает его использование в различных химических источниках тока. Представленные электропроводные марки могут выступать в качестве альтернативы таким зарубежным маркам технического углерода, как Vulcan XC-72, Printex Kappa 70 и др., применяемых, например, в электрокатализаторах для топливных элементов.

Еще в 1980-х был разработан и реализован способ пиролитического уплотнения гранул технического углерода в горизонтальном вращающемся реакторе с подвижным слоем [1]. Сочетание пиролитического уплотнения с парогазовой обработкой позволило получить целый класс пористых гранулированных углерод-углеродных материалов различного назначения: носитель катализаторов Сибунит, технический сорбент Техносорб, сорбенты медицинского и ветеринарного назначения. Пористые углеродные наноккомпозиты существенно превосходят традиционные активные угли по ряду эксплуатационных характеристик: механической, термической и химической стойкости, содержанию минеральных примесей и, что особенно ценно для практики, обладают преимущественно мезопористой структурой. Кроме того, углерод-углеродные композиты обладают удобной для промышленного применения сферической формой гранул.

В ЦНХТ ИК СО РАН не только разрабатывают углеродные материалы, но и развивают научные основы синтеза палладиевых катализаторов с использованием технического углерода и Сибунита в качестве носителей. Характер взаимодействия палладий-углерод и дисперсность формируемых наночастиц палладия в существенной степени определяются структурой и химией углеродной поверхности, задаваемыми условиями синтеза и постобработок технического углерода и Сибунита. Благодаря глобулярной морфологии и практически полному отсутствию микропор у технического углерода и Сибунита получаемые при их использовании палладиевые катализаторы проявляют высокие показатели активности и селективности в практически значимых реакциях гидрирования ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов.

Результаты изучения катализаторов Pd/технический углерод и Pd/Сибунит в реакциях селективного гидрирования [2-4] ясно демонстрируют возможность гибкого регулирования активности и селективности путём изменения структуры, морфологии и физико-химических характеристик углеродных носителей.

Еще одним процессом, для которого возможно применение катализаторов на углеродных носителях, является гидрирование ацетилена в этилен. Было показано, что катализаторами гидрирования ацетилена могут выступать биметаллические палладийсодержащие системы, нанесенные на Сибунит [5-7]. Благодаря развитой удельной поверхности Сибунита, биметаллические частицы характеризуются высокой дисперсностью и равномерно распределяются по поверхности носителя, обеспечивая высокую активность Pd-M/Сибунит образцов. Отсутствие кислотных центров на поверхности Сибунита предотвращает протекание побочных реакций олигомеризации, приводящих к блокировке активных центров и дезактивации катализатора. Более того, мезопористая структура обеспечивает быстрый транспорт целевого этилена от поверхности катализатора, препятствуя его дальнейшему гидрированию в этан.

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

Литература:

- [1] Суровикин В.Ф., Суровикин Ю.В., Цеханович М.С. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI, № 4. С. 111-118.
- [2] Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A. // Catalysis Today. 2020. Vol. 357. P. 152-165.
- [3] Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // Химия твердого топлива. 2020. № 6. С. 23-28.
- [4] Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б. // Успехи химии. 2022. Т. 91, № 1. RCR5017: 1-73.
- [5] Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A. // Applied Catalysis A: General. 2020. Vol. 600. 117627: 1-9.
- [6] Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Trenikhin M.V., Prosvirin I.P., Shlyapin D.A. // ChemCatChem. 2022. Vol. 14, No. 21. e202200893: 1-8.
- [7] Юрпалова Д.В., Афонасенко Т.Н., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Арбузов А.Б., Темерев В.Л., Шляпин Д.А. // Нефтехимия. 2023. Т. 63, № 4. С. 582-594.

Технология производства сульфо-фталоцианинового катализатора КС-ТСФК

Багавеев А.М.^{1,2}, Ахмадуллин Р.М.¹, Мадаминов Н.В.^{1,2}

1 – ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Казань, Россия

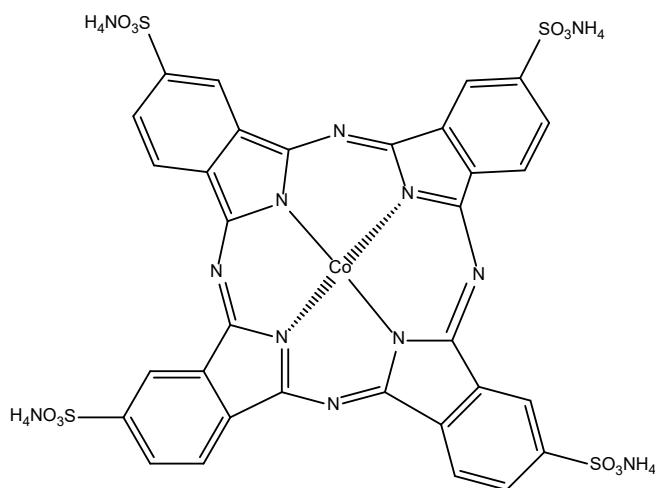
2 – Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

bagaveevartur1@gmail.com

В материале доклада изложены результаты работы по созданию отечественной технологии производства сульфо-фталоцианинового катализатора демеркаптанализации углеводородов и окислительного обезвреживания сернисто-щелочных стоков, марки КС-ТСФК – аналог катализатора зарубежного производства «Merох-WS» и «ARI-100 EXL». Представлены результаты испытаний катализатора в модельной реакции окисления изопропантиола, показана география поставок синтезируемого на базе ООО «НТЦ «Ахмадуллины» катализатора.

До 2022 года большое число нефтеперерабатывающих заводов использовали в процессах демеркаптанализации углеводородов и обезвреживания серосодержащих стоков фталоцианиновый катализатор «Merох-WS» или «ARI-100 EXL» зарубежного производства. С приходом санкций возросла потребность в разработке отечественных импортозамещающих технологий, в том числе и в производстве фталоцианиновых катализаторов.

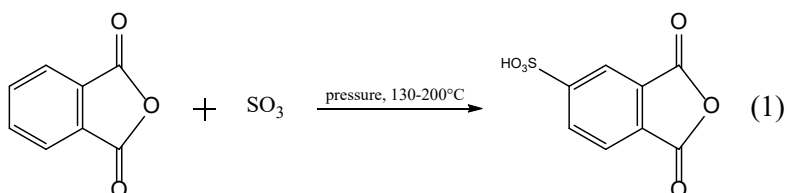
Основным действующим веществом катализатора «Merох-WS» является аммонийная соль тетрасульфоталоцианина кобальта (Рис.1). Перед ООО «НТЦ «Ахмадуллины» стояла задача в короткий срок наладить производство данного соединения.



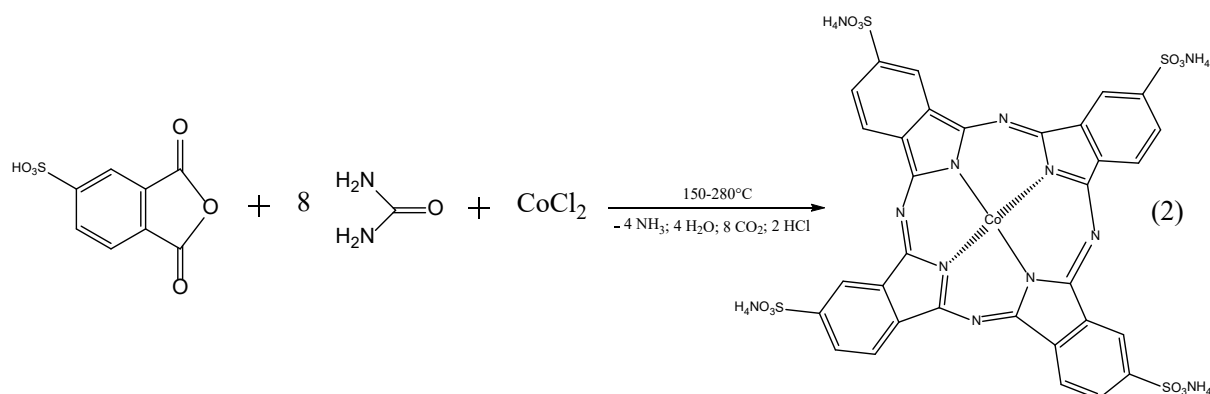
Аммонийная соль тетрасульфоталоцианина кобальта была получена в две стадии.

На первой стадии сульфированием фталевого ангидрида серным ангидридом по реакции 1, в автоклаве из нержавеющей стали при перемешивании получается 4-сульфоталевый ангидрид, который представляет собой вязкое масло светло-коричневого цвета, кристаллизующееся при комнатной температуре, выход количественный. Процесс масштабирован до 25 кг продукта за синтез.

УД-III-9



На второй стадии реакцией 4-сульфопталевого ангидрида с мочевиной и хлоридом кобальта получается аммонийная соль тетрасульфопталоцианина кобальта (Рис. 3). Продукт представляет собой кристаллы темно-синего цвета, растворимые в воде, выход количественный. Синтез проводится при перемешивании и атмосферном давлении в реакторе из нержавеющей стали. Процесс был масштабирован до 100 л товарного катализатора за синтез.



В модельной реакции окисления изопропантиола катализатор производства ООО «НТЦ «Ахмадуллины» проявляет каталитическую активность равную аналогу «Meroh-WS». Добавлением моноватриевой соли 4-хлорфталевого кислоты [1] на 2 стадии производства катализатора, было достигнуто существенное увеличение каталитической активности относительно катализатора «Meroh-WS».

В настоящее время осуществлены поставки на следующие заводы: ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» г. Кстово, «НИС» Сербия, г. Панчево, заводы Ближнего Востока.

Литература:

[1] А. М. Багавеев, Л. И. Мусин, Е. Е. Зимина, Р. Н. Гизятуллов, Р. М. Ахмадуллин. Методы синтеза хлорпроизводных фталевого ангидрида // Вестник технологического университета. 2024. Т. 27. № 6. С. 5-12.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Информационный доклад ИНФО-1

**Секция 1. Каталитические системы для процессов
полимеризации олефинов и диенов
СД-I-1 ÷ СД-I-3**

**Секция 2. Каталитические системы для процессов
нефтехимии и тонкого органического синтеза
СД-II-1 ÷ СД-II-4**

**Секция 3. Каталитические системы для процессов
нефтепереработки
СД-III-1 ÷ СД-III-4**

ИНФО-1

Семинары памяти профессора Ю.И. Ермакова: библиометрический анализ за 30 лет

Лихолобов В.А., Зибарева И.В., Альперин Б.Л.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
likholobov47@mail.ru

Регулярные Семинары памяти профессора Ю.И. Ермакова, проводимые уже 30 лет (I, 1995; II, 2000; III, 2005; IV, 2010; V, 2015; VI, 2021; VII, 2025) – важный профессиональный форум в области науки о катализе. Для сохранения связанной с ними научной информации, охватывающей II-VI Семинары (материалы VII Семинара будут добавлены), она аккумулирована на информационно-поисковом портале «Катализ» ИК СО РАН [1] (разделы Конференции / Материалы конференций). Материалы I Семинара, вероятно, утрачены, отображая глобальную проблему: полное сохранение полученной научно-технической информации – один из ключевых современных приоритетов человечества [2]. Библиометрический анализ аккумулированной информации позволяет составить общее представление о Семинарах.

Всего на Семинарах 865 авторами сделано 450 докладов: 13 пленарных, 47 ключевых, 252 устных, 122 стендовых, и 12 заочных (рис. 1, табл. 1).

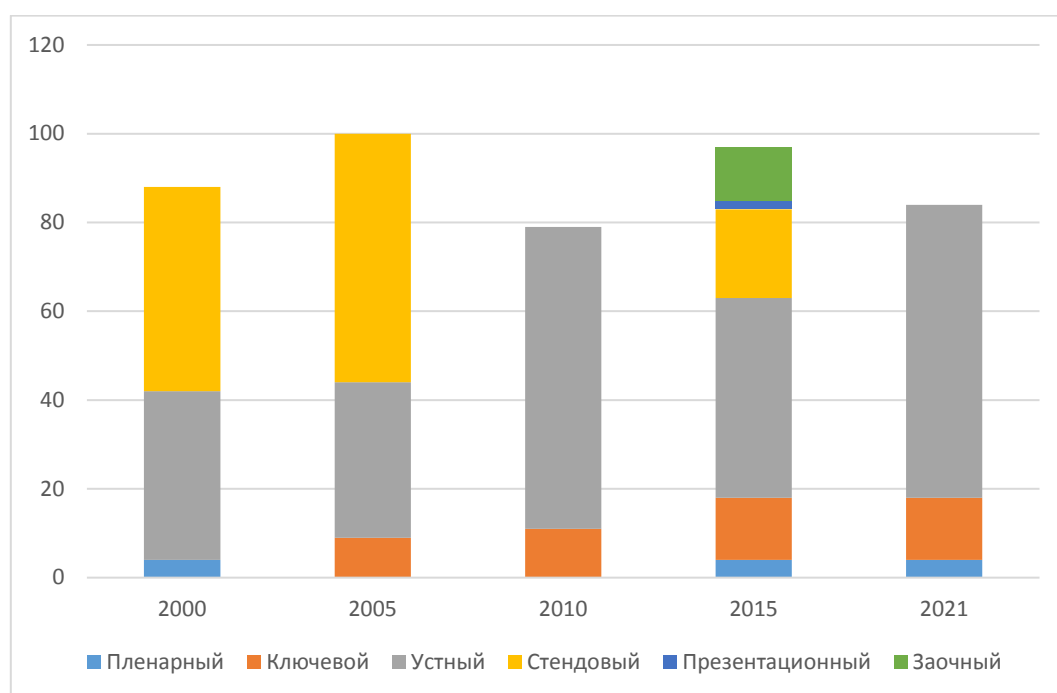


Рисунок 1. Распределение докладов на II-VI Семинарах по типам

ИНФО-1

Таблица 1. Наиболее активные участники Семинаров ^a

Автор	Кол-во докладов	Автор	Кол-во докладов	Автор	Кол-во докладов
Захаров В.А.	44	Белый А.С.	17	Дроздов В.А.	13
Мацько М.А.	24	Букатов Г.Д.	16	Смоликов М.Д.	12
Лихолобов В.А.	22	Ечевская Л.Г.	14	Крашенинников В.Г.	12
Лавренев А.В.	20	Семиколонова Н.В.	14	Микенас Т.Б.	12
Новокшонова Л.А.	18	Старцев А.Н.	13	Дуплякин В.К.	12

^a Более 10 докладов.

Доклады аффилированы с более чем 100 организациями (табл. 2) – преимущественно из России, но в целом из 17 стран: Казахстан (20 докладов); Азербайджан (12); США (5), что придает Семинарам существенный международный характер.

Таблица 2. Организации, с которыми аффилировано наибольшее количество докладов на Семинарах ^a

Организация	Кол-во докладов	Организация	Кол-во докладов
ИК СО РАН	136	ИрГУ	23
ИППУ СО РАН	47	ФИЦ ПХФ и МХ РАН	23
ЦНХТ ИК СО РАН	15	ИНС РАН	23
Омский филиал ИК СО РАН	12	ИОКЭ НАН Украины	14
ФИЦ ХФ РАН	41	ОмГУ	14
МГУ	39	ИХХТ СО РАН	12

^a Более 10 докладов.

Благодарности: Авторы благодарны М.С. Суворовой и Л.Я. Старцевой за помощь в сборе исходных материалов, и Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

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

[2] European Commission recommendation on access to and preservation of scientific information.

URL: http://ec.europa.eu/research/science-society/document_library/pdf_06/recommendation-access-and-preservation-scientific-information_en.pdf

СД-I-1

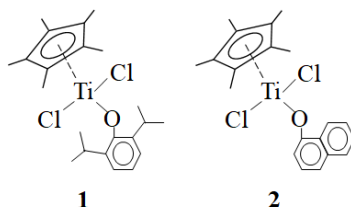
Сополимеризация этилен/пропилен и терполимеризация Э/П/ЭНБ на каталитических системах на основе $\text{Cr}^*\text{Ti}(\text{OAr})\text{Cl}_2$

Жарков И.В., Жуков С.А., Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Шилов Г.В.,
Бравая Н.М.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия
igor.zharkov@phystech.edu

Востребованность этилен/пропиленовых (ЕРМ) и этилен/пропилен/диеновых (EPDM) каучуков делает актуальной задачу разработки новых эффективных и простых в синтезе каталитических систем для сополимеризации этилена с пропиленом и терполимеризации этилен/пропилен/диен. Интересным классом металлоорганических катализаторов являются комплексы вида $\text{CrTiCl}_2(\text{OAr})$. Для таких комплексов известна высокая каталитическая активность и хорошие свойства продукта в сополимеризации этилена с высшими и циклическими олефинами [1].

В работе были синтезированы титановые комплексы **1** и **2**, по реакции Cr^*TiCl_3 с, соответственно, диизопропилфенолом и нафтолом.



Проведены сополимеризации этилена с пропиленом и этилена с пропиленом и 5-этилиден-2-норборненом с использованием полученных комплексов в сочетании с серией бор- и алюминийорганических сокатализаторов различной природы. Степень внедрения пропилена 10–20%, ЭНБ — 1–2%. Показано широкое разнообразие теплофизических и физико-механических свойств сополимеров, полученных при использовании каталитических систем с разными титановыми комплексами и активаторами. В составе синтезированных сополимеров обнаружено присутствие двух фракций низкомолекулярного ($M_w \sim 50 \cdot 10^3$ г/моль) и сверхвысокомолекулярного ($M_w \sim 1 \cdot 10^6$ г/моль) полимеров, соотношение которых определяются составом каталитической системы и меняется от 0 до 50%.

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. Регистрации 124013000722-8.

Литература:

[1] Nomura K. // Polyolefins Journal. 2023 V. 10. №. 2, P. 59-70.

СД-I-2

Регулирование стереоспецифичности титан-магниевого катализатора при полимеризации пропилена: влияние 2,6-диметилпиридина в качестве внешнего донора

Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Ришина Л.А., Аладышев А.М.
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
klyamkina@mail.ru

Изучено влияние внешних доноров циклогексилметилдиметоксисилана (D_1) и 2,6-диметилпиридина (D_2) на активность и стереоспецифичность каталитической системы ТМК- Et_3Al в реакции полимеризации пропилена, а также на свойства образующегося полипропилена (ПП). Полимеризацию проводили в среде жидкого мономера при 70°C. Доноры D_1 и D_2 вводили как индивидуально, так и совместно. Совместное введение доноров осуществляли двумя способами: одновременно и последовательно. При последовательном введении сначала в реакционную зону вводили D_2 , а затем D_1 . Время между введением D_2 и D_1 варьировали от 5 до 35 минут. Результаты влияния внешних доноров и их комбинации на активность системы ТМК/ Et_3Al представлены в таблице 1.

Таблица 1. Активность каталитических систем ТМК/ $AlEt_3/D_1$, ТМК/ $AlEt_3/D_2$ и ТМК/ $AlEt_3/D_1 + D_2$

№	Кат. г	Al/ D_1 моль/моль	Al/ D_2 моль/моль	D_2/D_1 моль/моль	t, мин	Активность, кг ПП/гTi·час
Индивидуальное введение доноров						
1	0.009	20	–		61	217
2	0.008	–	15		95	239
Совместное введение доноров (одновременно)						
3	0,014	22	22	1.0	61	122
4	0,023	16.5	0,9	19	64	52
Совместное введение доноров (последовательно)						
5	0,018	21.0	10.0	2.0	80	122
6	0,022	20.8	3.2	8.4	60	70

$[C_3H_6] = 11.4$ моль/л; $Al/Ti = 400 \div 600$ моль/моль. $T=70^\circ C$

Микроструктура полимеров, синтезированных в присутствии D_1 и D_2 различна. Полимер, полученный в присутствии донора D_1 (опыт 1), - типичный изотактический ПП. Параметры стереорегулярности D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} , характеризующие содержание длинных изотактических последовательностей, соответственно равны 0.83 и 0.67, а степень кристалличности - 61%. Формирование каталитической системы в присутствии донора D_2 кардинальным образом меняет природу образующегося полимера (опыт 2). Параметры стереорегулярности D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} резко снижаются и составляют 0.4 и 0.37, соответственно; степень кристалличности полимера уменьшается до 35%. В спектре появляется полоса при 867 см^{-1} , характеризующая наличие в полимерном продукте длинных синдиотактических последовательностей (рис.1).

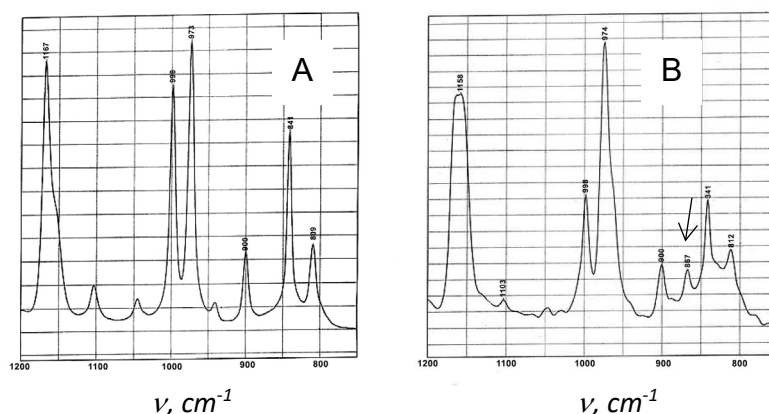


Рис.1 ИК-спектры ПП: А –ПП, синтезированный с донором D_1 (опыт 2), В – с донором D_2 (опыт 3).

Анализ ЯМР ^{13}C спектров показал, что полимер, синтезированный в присутствии D_2 , наряду с изотактическими ($> 19\%$) содержит синдиотактические пентады ($> 30\%$). Это свидетельствует о том, что на части стереоспецифических центров титан-магниевого катализатора в присутствии 2,6-диметилпиридина образуется изотактический полимер, в то время как другие центры производят синдиотактический ПП.

Все синтезированные полимеры имеют широкое ММР ($M_w/M_n = 6-7$), отражающее наличие в катализаторе разных типов активных центров, которые производят макромолекулы с различными средними ММ. Молекулярная масса ПП, полученного на системе $\text{TMK}/\text{Et}_3\text{Al}/D_1$ очень высокая $\sim 1,100,000$, в присутствии донора D_2 образуется полимер с $M_w = 555000$.

Деформационно-прочностные свойства образцов ПП, полученных в присутствии индивидуальных доноров D_1 (образец 1) и D_2 (образец 2), различны. Образец 1 имеет параметры, характерные для изотактического ПП. Образец 2 обладает свойствами, близкими к свойствам эластомерного материала: деформируется без образования шейки, предел текучести на диаграмме σ - ϵ отсутствует. Полимер характеризуется пониженным модулем упругости при растяжении и обладает хорошими пластическими свойствами. При последовательном введении обоих доноров свойства ПП, полимерные цепи которого содержат достаточно длинные как изотактические и синдиотактические последовательности, зависят от относительного содержания каждого из компонентов полимерной смеси. При высоком содержании синдиотактических последовательностей (образец 6) материал обладает характеристиками, близкими к характеристикам ПП, полученного в присутствии одного донора D_2 . Интересно отметить, что данный полимер, обладая эластичными свойствами, имеет в то же время предел текучести.

Сочетание достаточно высокого модуля упругости с эластичными свойствами расширяет возможности использования такого материала. Последовательное введение доноров D_2 и D_1 в полимеризационную среду позволяет регулировать стерео-состав полимера и таким образом модифицировать свойства ПП.

Каталитические системы $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ /арилоксиды октилалюминия в гомо- и сополимеризации этилена, пропилена и 2-этилиден-5-норборнена

Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Жарков И.В., Лашманов Н.Н., Винников Д.С., Бравая Н.М.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия
vinnikovds@icp.ac.ru

Металлоценовые и пост-металлоценовые каталитические системы ионно-координационной полимеризации олефинов – это уникальные катализаторы для получения широкого ассортимента гомо- и сополимеров олефинов с заданными свойствами [1-3]. Для удешевления и повышения эффективности систем важной задачей является разработка новых активаторов и подходов к активации металлоорганических комплексов.

Наши предыдущие исследования [4,5] показали, что эффективными активаторами диметилированных бисинденильных цирконоценов являются арилоксиды изобутилалюминия. Каталитические системы с их участием проявляют активность в гомо-полимеризации этилена, пропилена, двойной и тройной сополимеризации с 2-этилиден-5-норборненом на уровне систем с MAO при низком мольном отношении Al/Zr и позволяют получать сополимеры с изолированными звеньями сомономеров, разделенными более или менее протяженными этиленовыми последовательностями. Целью проведенного исследования было расширение класса и исследование каталитических свойств систем с арилоксидами алкилалюминия, а именно, арилоксидами октилалюминия.

В работе синтезированы и впервые применены в качестве активаторов диметилированных металлоценовых катализаторов для полимеризации олефинов моно- и диарилоксиды октилалюминия: $((2,6\text{-}^t\text{Bu}_2,4\text{-Me-PhO})\text{AlOct})_2$, $(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PhO})\text{AlOct}_2$, $(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2,4\text{-Me-PhO})_2\text{AlOct}$, $(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PhO})_2\text{AlOct}$. На основе цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ и новых активаторов получены эффективные каталитические системы для гомополимеризации этилена, пропилена и сополимеризации этилен/пропилен и этилен/пропилен/2-этилиден-5-норборнен. Показано, что активности во всех полимеризационных процессах и способность к внедрению пропилена в сополимеризации этилена с пропиленом у каталитических систем с арилоксидами октилалюминия выше, чем у аналогичных систем с арилоксидами изобутилалюминия. Значения молекулярных масс полимеров, полученных с арилоксидами октилалюминия в большинстве случаев ниже, чем у образцов, полученных с арилоксидами изобутилалюминия. Данные закономерности можно объяснить пространственными характеристиками активных центров, определяющими скорости роста, передачи цепи и способности к внедрению сомономеров. Теплофизические и механические характеристики ПЭ и ПП соответствуют характеристикам ПЭВП и изотактического ПП. Соплимеры, полученные с применением октильных активаторов, имеют низкие температуры плавления и кристалличность, связанные с высоким содержанием пропиленовых звеньев в макромолекулах и более низкой молекулярной массой. Обнаружено, что физико-механические и эластомерные характеристики “октильных” сополимеров хуже, чем для

СД-1-3

образцов, синтезированных на каталитических системах с изобутильными активаторами. Полученные результаты демонстрируют возможность получение гомо- и сополимеров этилена с пропиленом и 5-этилиден-2-норборненом с разными молекулярными характеристиками, составом, тепло-физическими и механическими свойствами применением активаторов разной структуры.

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. Регистрации 124013000722-8.

Литература:

- [1] Kaminsky W.//J Chem Soc, Dalton Trans. 1998. P. 1413-1418.
- [2] Brintzinger H.H.; Fischer, D.//Adv. Polym. Sci. 2013. V. 258. P. 29-42.
- [3] Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S.// Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 9722-9744.
- [4] Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I.// J.Appl.Polym.Sci. 2016 V.133. P.43276.
- [5] Faingol'd E.E., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Babkina O.N., Zharkov I.V., Kapasharov A.T., Bubnova M.L., Shilov G.V., Bravaya N.M.//Polymers. 2023. V. 15. P. 487.

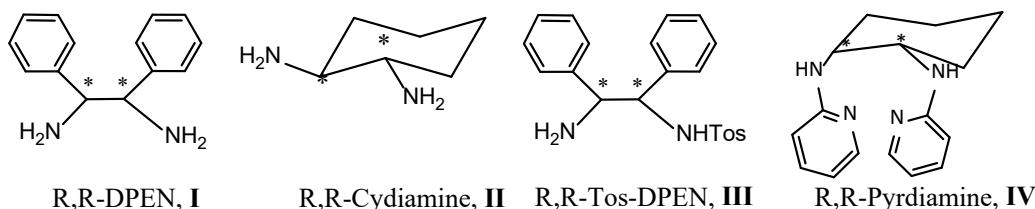
Каталитический синтез оптически активных вторичных спиртов на карбонильных комплексах марганца

Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О.

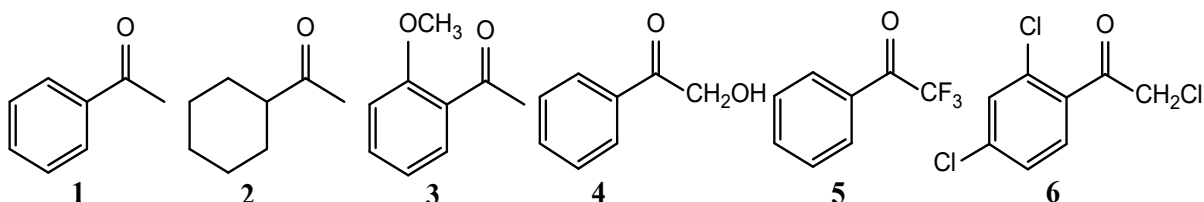
Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия
n.m.badyrova@istu.edu

Разработка экологически безопасных и эффективных каталитических реакций органического синтеза на основе распространенных металлов - одна из основных исследовательских целей современной химии. Сочетание недорогих и легкодоступных металлов (Mn, Fe и Co) с хелатными лигандами, способными к взаимодействию лиганд-металл, может привести к созданию эффективных катализаторов, некоторые из которых по активности превосходят современные системы с благородными металлами для процессов тонкого органического синтеза [1].

Нами использован доступный карбонильный комплекс $Mn(CO)_5Br$ в энантиоселективном гидрировании прохиральных кетонов с переносом водорода от 2-пропанола в качестве источника водорода в присутствии хиральных диаминов:



В процессе изучены следующие кетоны:



В присутствии 0.5-1.0 % мольн. комплекса $Mn(CO)_5Br$ при 100% конверсии кетонов за 0.2-3.4 часа были достигнуты избытки *S*-энантиомеров вторичных спиртов в диапазоне 36-65 %. С лигандом R,R -Tos-DPEN, **III**, каталитическая система неактивна.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке ИРНТУ.

Литература:

- [1] Widegren M.B., Harkness G.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V.56, P.5825 – 5828
[2] Wang D., Bruneau-Voisine A., Sortais J.-B. // *Catal. Comm.* 2018. V.105, p.31-36.

Исследование каталитических систем для гидроформилирования методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии

Ненашева М.В.¹, Проценко Б.О.², Горбунов Д.Н.¹

¹ – МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² – Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ,
Ростов-на-Дону, Россия

mn2206@yandex.ru

Изучение состояния активного металла в гомогенных и нанесенных металлокомплексных каталитических системах зачастую является нетривиальной задачей, поскольку многие методы, применяемые для исследования классических кристаллических катализаторов (РСА, ПЭМ), в данном случае оказываются существенно менее информативны. Согласно общепринятым представлениям [1], реакция гидроформилирования катализируется гидридокарбонильными комплексами переходных металлов (прежде всего, родия и кобальта), которые образуются под давлением синтез-газа в ходе реакции и могут быть нестабильны в комнатных условиях. Таким образом, для исследования каталитических систем для этой реакции, имеющей большое промышленное значение, предпочтительно использование методов *in situ*-диагностики.

Одним из методов, пригодных для данных исследований, является метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS). С его помощью возможно изучение окружения атома металла в некристаллических системах. В рамках настоящей работы, была исследована применимость данного метода, в т.ч. в *in situ*-режиме, для изучения состояния родия в гомогенных и нанесенных системах типа Rh/третичный амин, активных в реакции восстановительного гидроформилирования – одностадийного превращения олефинов в первичные спирты.

Первоначально были изучены гомогенные системы, в которых к раствору Rh(acac)(CO)₂ добавлялись различные амины-лиганды (NEt₃, NiBu₃, NMPdine (N-метилипирролидин)). Согласно результатам анализа протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS), в комнатных условиях для всех аминов было зафиксировано изменение в координационном окружении родия по сравнению с исходным раствором [2], при этом в случаях NEt₃ и NMPdine наблюдалось увеличение среднего координационного числа родия с 4 до 5.2 и 5.5, соответственно, что свидетельствует о координации атомов азота. Далее смеси были помещены в автоклав с двумя коаксиальными отверстиями в стенках, снабженный тефлоновым вкладышем, и были зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения в условиях реакции восстановительного гидроформилирования (3 МПа, 90°C). Во всех случаях наблюдалось образование связей Rh-Rh, свидетельствующее о кластеризации активного металла, при этом наибольшее количество таких связей образовывалось в системе без лиганда и в системе с NiBu₃ – это хорошо согласуется с данными каталитических экспериментов, указывающих на существенно более низкую активность этих систем в гидрировании альдегидов в присутствии синтез-газа по сравнению с двумя другими

системами. Это позволило нам предположить, что активными частицами в гидрировании альдегидов являются моно- либо низконуклеарные родиевые комплексы. В дальнейшем также были проведены *in situ*-XAS исследования системы Rh/NMPdine при различных температурах и давлениях синтез-газа. Кроме того, метод *in situ* XAS оказался совместим с микрофлюидным режимом [3]: с использованием специальной ячейки для проточной *in situ* XAS диагностики, в системе Rh/NMPdine удалось получить спектры, аналогичные полученным в автоклаве.

Метод XAS был использован для характеристики гетерогенных нанесенных металлокомплексных катализаторов. С его помощью удалось подтвердить, что в синтезированных нами гибридных силикатно-полимерных катализаторах двух различных типов родий находится в виде комплекса в высококоординированной форме, связи Rh-Rh при этом практически отсутствуют. Данное состояние сохраняется и после многократного использования катализаторов в реакции восстановительного гидроформилирования.

Также в нашей лаборатории был синтезирован полиуретановый родиевый катализатор PU-1 (Рис. 1), содержащий фрагменты триэтаноламина. Данные XAS указывают на то, что в его структуре родий находится в высококоординированной форме в степени окисления $>+1$, что свидетельствует об окислении родия в ходе нанесения на полимерную подложку из раствора $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. Возможная структура родиевого центра в данном катализаторе представлена на Рис. 1. После использования в реакции восстановительного гидроформилирования существенного изменения спектра не происходит. Для данного катализатора получены и спектры *in situ* XAS, результаты анализа которых указывают на образование карбонильных комплексов в ходе реакции.

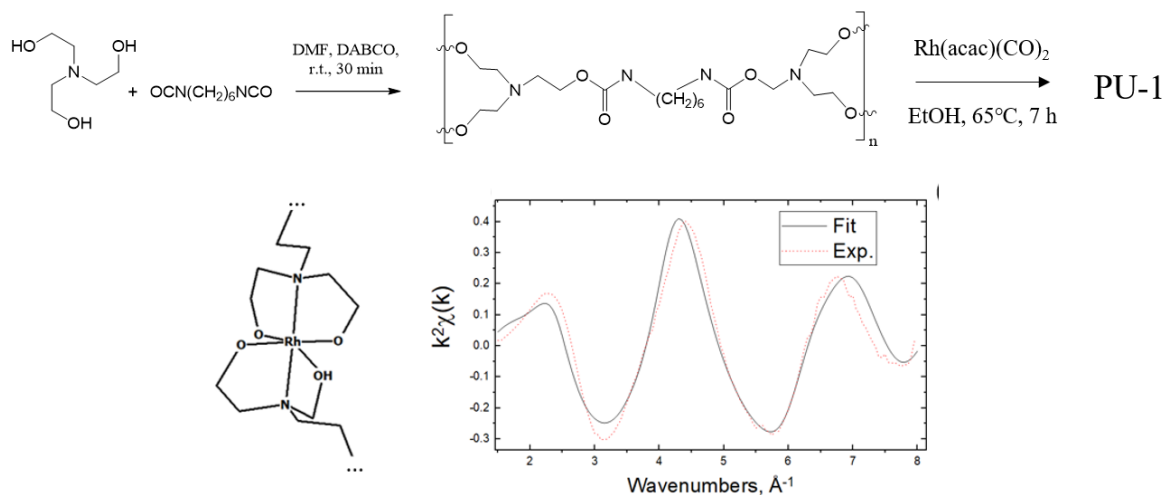


Рисунок 1. Схема синтеза катализатора PU-1, предполагаемая структура родиевого центра и данные *ex-situ* EXAFS

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 25-12-00424

Литература:

- [1] Franke R., Selent D., Börner A.// Chem. Rev. 2012. V.112, №11. P. 5675–5732.
- [2] Gorbunov D.N., Nenasheva M.V. et al.// J. Catal. 2023. V. 428. P. 115194.
- [3] Eid M. E. A., Gorbunov D.N. et al.// Ind. Eng. Chem. Res. 2024. V. 63. P. 15397–15403.

Металлокомплексные катализаторы $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ для окисления органических субстратов пероксидом водорода

Бердникова П.В., Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Пай З.П.
 Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
polina@catalysis.ru

Бифункциональные гомогенные металлокомплексные системы на основе пероксополиоксвольфраматов в сочетании с катализаторами межфазного переноса (органическим катионом четвертичной аммониевой соли Q^+) позволяют осуществлять одностадийное окисление различных органических субстратов пероксидом водорода с получением востребованных импортозамещающих алифатических и ароматических эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот, а также биологически активных соединений медицинского и агропромышленного назначения.

Несмотря на достаточно обширную информацию по изучению координационной сферы атомов W и типах химических связей, образующихся в пероксополиоксвольфрамат-фосфатных комплексных анионах, которые позволяют утверждать, что для них наиболее вероятна четырехъядерная структура $(\mu_4-PO_4)\{[WO(O_2)]_4(\eta^1, \eta^2-O_2)_4\}^{3-}$, остается открытым вопрос о размерах и форме всего комплекса состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в растворах [1, 2].

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) были исследованы растворы каталитических систем $[(Bu^N)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и $[(Oct^N)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$.

Показано, что комплекс $[(Bu^N)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ состоит из более плотного вольфрамсодержащего аниона, окруженного менее плотными органическими катионами. Максимальный размер комплекса составляет $11.0 \pm 0.4 \text{ \AA}$, размер вольфрамсодержащего аниона при этом составил $5.1 \pm 0.8 \text{ \AA}$ [3].

Пероксополиоксокомплекс $[(Oct^N)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ был исследован методом МУРР в органических растворителях различных типов. В неполярных гептане, циклогексане и диэтиловом эфире пероксокомплекс образует крупные агрегаты размером до 4 нм. В случае ряда других испытанных растворителей комплекс присутствует в растворе в виде индивидуальных молекул, размер которых составляет $14.5 \pm 1.2 \text{ \AA}$. Структура комплекса $[(Oct^N)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ описывается в рамках модели ядро—оболочка с плотным ядром (вольфрамсодержащий анион) и рыхлой оболочкой (катион четвертичной аммониевой соли). Кроме того, в первом приближении установлено, что катионы расположены вокруг вольфрамсодержащего аниона симметрично [4].

Катализаторы $[(Bu^N)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и $[(Oct^N)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ испытаны в реакции окисления 2(5Н)-фуранона пероксидом водорода [5]. Лактон 2(5Н)-фуранон является первичным продуктом окисления фурфурола, получаемого из различных сельскохозяйственных отходов, в том числе кукурузных початков, свекловичного жома, отрубей зерновых культур, древесных опилок и пр. При проведении реакции в присутствии катализаторов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ при 60°C удается достичь 81-92 %-ного выхода 2,3-дигидроксиянтарной кислоты. Данная кислота и ее соли находят применение в пищевой

СД-II-3

(добавка Е334 – регулятор рН и антиоксидант) и текстильной промышленности (краситель для тканей и закрепитель цвета), в органическом синтезе, аналитической химии и медицине (определение альдегидов и сахара).

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

Литература:

- [1] Пай З.П., Пармон В.Н., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2023. Т.64. №4. С.347-383.
- [2] Santos I.C.M.S., Balula S.S., Simões M.M.Q., Cunha-Silva L., M. Graca P.M.S., Neves, de Castro B., Cavaleiro A.M.V., Cavaleiro J.A.S. // Catal. Today. 2013. V. 203. P. 87-94.
- [3] Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Тузиков Ф.В., Пай З.П. // Журнал структурной химии. 2020. Т.61. №10. С.1652-1658.
- [4] Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П. // Журнал структурной химии. 2022. Т.63. №8. 95215:1-9.
- [5] Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П. // Катализ в промышленности. 2020. Т.20. № 5. С. 344-351.

Комбинированная система (Pt^{IV}) + Pd^{II} + H_aP_zMo_yV_xO_b для каталитических приложений окисления и обезвреживания

Родикова Ю.А., Жижина Е.Г.

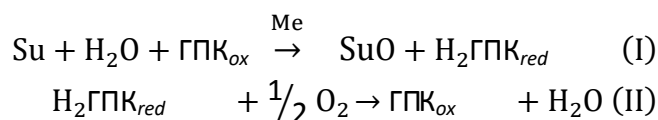
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

rodikova@catalysis.ru

Модернизация технологии гомогенного *Вакер*-окисления олефинов в присутствии хлорсодержащей каталитической системы PdCl₂/CuCl₂/O₂, обширно применявшейся на практике начиная с конца 1950-х гг. для получения соответствующих C₂- и C₃-продуктов, привела к разработке альтернативного подхода, в основу которого легла замена обратимо действующего окислителя (ОДО) CuCl₂ на более экологичный – ванадийсодержащее гетерополисоединение (V-ГПС).

Исследования по созданию *гомогенных бесхлоридных процессов окисления* показали, что модифицированные растворы Мо-V-Р гетерополиокислот структуры Кеггина брутто-состава H_aP_zMo_yV_xO_b (ГПК-*x_m*, *x_m* – число атомов ванадия(V), соответствующее *x*) являются эффективными ОДО. В окисленном состоянии такие растворы содержат дискретные гетерополианионы кеггиновского типа с *x* = 1–5, H⁺-ионы, катионы VO₂⁺, а также ионы H₂PO₄^{(3-z)-}. За счет присутствия ванадия в структуре полианионов и возможности быстрого обратимого превращения внешнесферных катионов VO₂⁺ ↔ VO²⁺ подобные ОДО отличаются редокс-потенциалом *E* ≥ 1 В, а каталитические системы на их основе могут быть быстро регенерированы кислородом при P_{O₂} = 4 атм и температуре 160–190 °С.

Выбор системы «металл платиновой группы + гетерополиокислота» оказался перспективным, поскольку позволил реализовать на ее основе с высокой эффективностью ряд каталитических процессов, протекающих по схеме (I) + (II):

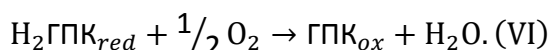
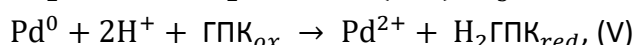
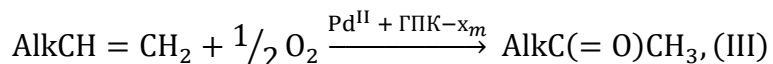


где ГПК_{ox} и H₂ГПК_{red} – окисленная и восстановленная на 2 электрона форма ГПК-*x_m*.

Детальное исследование реакции окисления СО позволило разработать способ очистки газов от этого токсичного соединения, эффективный при комнатных температурах и атмосферном давлении [1, 2]. Установлено, что наилучшие показатели процесса наблюдаются в присутствии гомогенного катализатора «комплекс Pt^{IV} состава H₂PtCl₆ + ГПК-*x_m* брутто-состава H₁₀P₃Mo₁₈V₇O₈₄ + добавки PdCl₂ и NaBr», применение которого обеспечивает обезвреживание до 420 мл СО из расчета на 20 мл катализатора. Введение соли палладия при соотношении Pt/Pd = 100 обеспечивает снятие индукционного периода реакции, тогда как добавление бромид-ионов в количестве [Br⁻]/[Pt] = 2÷5 приводит к росту устойчивости системы. Катализатор стабилен в области температур 0–50 °С при pH 0,7–2,5, его максимальная активность достигается в диапазоне pH от 1,7 до 2,0. Раствор H₁₀P₃Mo₁₈V₇O₈₄ выгодно отличается от растворов низкованадиевых ГПК-х повышенной емкостью, а также бóльшей термической стабильностью, позволяющей проводить быструю регенерацию

катализатора кислородом при повышенных температурах. Каталитическая система может представлять интерес для практики, поскольку, в отличие от гопкалитов, она способна очищать от примесей СО влажные газы при сохранении активности и стабильности, решая проблему затрат на предварительную осушку газа.

Другим перспективным направлением применения системы «металл платиновой группы + гетерополикислота» оказалось окисление линейных α -олефинов C_5-C_{10} в соответствующие 2-кетоны по уравнению (III) с использованием гомогенной системы $Pd^{II} + ODO$, состоящей из $Pd(OAc)_2$ и 0,2–0,3 М водного раствора кислой соли ГПК- x_m состава $NaH_{10}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$, которое схематично можно представить этапами (IV) + (VI) [3]:



Разработанный способ предусматривает реализацию синтеза высших 2-кетонов в двухфазной водно-органической среде при использовании смешивающегося с водой полярного органического растворителя (предпочтительно – уксусной кислоты) при температуре 75–95 °С и атмосферном давлении. Время целевой реакции определяется полнотой конверсии субстрата в зависимости от мольного отношения олефин/ГПК- x_m /Pd и составляет 7–10 ч. После отделения продуктов реакции на отдельной стадии (VI) выполняется регенерация каталитической системы в автоклаве путем ее взаимодействия с кислородом (или воздухом) при температуре 160–170 °С и парциальном давлении кислорода 0.4–0.5 МПа в течение 15–20 мин. Предложенная система характеризуется отсутствием дополнительных сокатализаторов, сурфактантов, межфазных переносчиков и лигандов, не дает хлорированных побочных продуктов, не требует применения высокого давления в целевой реакции, а также дает высокие значения конверсии (> 98%) и селективности (> 95%) во всем заявленном интервале субстратов.

Таким образом, системы, предложенные для процессов обезвреживания СО и окисления α -олефинов, обеспечивают достижение перспективных с экономической точки зрения показателей эффективности реакций, пригодны к многоциклового использованию и позволяют отказаться от применения аппаратов высокого давления при проведении целевого этапа.

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

Литература:

- [1] Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // Катализ в промышленности. 2024. Т. 24. № 5. С. 3-13.
- [2] Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. № 6. С. 614-621.
- [3] Патент RU2790246C1, 2023.

Сверхкритическое водное окисление как перспективная технология утилизации стоков с использованием гетерогенных катализаторов

Аетов А.У.^{1,2}

1 – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

2 – Общество с ограниченной ответственностью «КОМПАКТ», Казань, Россия
aetovalmaz@mail.ru

В области очистки промышленных стоков значительный интерес представляет технология сверхкритического водного окисления (СКВО) с применением металлосодержащих катализаторов. Особое внимание уделяется железосодержащим катализаторам, демонстрирующим высокую активность в окислительных процессах [1]. В сравнении с медьсодержащими аналогами они обладают не только экономической привлекательностью, но и демонстрируют меньшую степень дезактивации и вымывания из носителя.

Технологические преимущества железосодержащих катализаторов обусловлены их стабильностью в агрессивных средах, что критически важно при реализации процессов в сверхкритических условиях. Исследования различных перовскитоподобных оксидов, включая железосодержащие композиции, показали их эффективность при каталитическом окислении фенола [2] — распространённого загрязнителя промышленных стоков.

Экспериментальные данные демонстрируют, что при окислении фенола пероксидом водорода катализаторы LaCuO_3 и LaFeO_3 проявляют различную активность. Несмотря на более высокую каталитическую активность LaCuO_3 (14% общего органического углерода против 67% у- LaFeO_3), существенными факторами становятся показатели вымывания металлов. Для LaCuO_3 содержание вымываемого металла составляет 1,73%, тогда как для LaFeO_3 — всего 0,45%, что делает последний более предпочтительным с экологической точки зрения.

На базе кафедры теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВО КНИТУ автором разработана экспериментальная установка проточного типа для исследования процессов СКВО [3, 4]. В рамках исследований использовались реальные стоки производства эпоксицирования пропиленов [5] (ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «СИБУР Холдинг») и железосодержащие катализаторы FeAc и FeOH (ацетат и гидроксид железа соответственно). Эксперименты проводились в диапазоне температур 673–873 К при давлении 22,5–25,5 МПа с различными коэффициентами избытка кислорода (КИК), такими как 2 и 4. Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 1.

Эффективность процесса оценивалась по показателю химического потребления кислорода (ХПК) [6], характеризующему суммарное содержание органических веществ в воде. Результаты показали, что увеличение коэффициента избытка окислителя до 4 позволяет достигать более низких значений ХПК при одинаковых параметрах процесса. Это подтверждает, что оптимизация процесса возможна не только за счёт повышения температуры и применения катализаторов, но и путём регулирования стехиометрии окислителя.

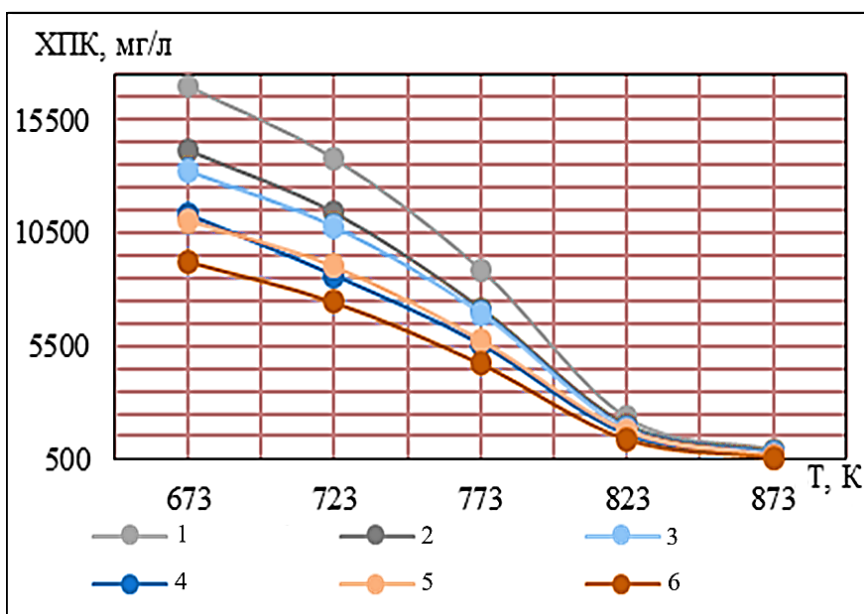


Рис. 1. Значения ХПК процесса СКВО при некаталитическом и каталитическом окислении стоков с избытком окислителя 2 и 4: 1 – без катализатора (КИК=2); 2 – без катализатора (КИК=4); 3 – Fe-Ac (КИК=2); 4 – Fe-Ac (КИК=4); 5 – Fe-OH (КИК=2); 6 – Fe-OH (КИК=4).

Таким образом, применение железосодержащих катализаторов в процессах СКВО представляется перспективным решением как с экологической, так и с экономической точки зрения, обеспечивая эффективное обезвреживание промышленных стоков при минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-19-00117-П).

Литература:

- [1] Wang X. et al. Nanostructured semiconductor supported iron catalysts for heterogeneous photo-Fenton oxidation: a review // Journal of Materials Chemistry A. 2020. V. 8. № 31. P. 15513-15546.
- [2] Wang F. et al. Recent advances in carbon-based iron catalysts for organic synthesis // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 19. P. 3462.
- [3] Aetov A.U., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gabitova A.R., Gumerov F.M., Shapovalov Yu.A., Zaripov Z.I., Musin R.Z. Oxidation of Phenol and Acetone in a Model Water Flow in Continuous Mode at High Pressure // The Eurasian Chemico-Technological Journal. 2024. V. 26. № 1. P. 21-27.
- [4] Мазанов С.В., Фан К.М., Аетов А.У., Усманов Р.А., Зарипов З.И., Шинкарев А.А., Каралин Э.А., Гумеров Ф.М. Окисление органических соединений в сверхкритических флюидных условиях в рамках задачи утилизации промышленных водных стоков ПАО «Нижнекамскнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез» // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 4. С. 10-16.
- [5] Аетов А.У., Усманов Р.А., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М. Переработка молибденсодержащего водного стока в сверхкритических условиях // Цветные металлы. 2020. № 7. С. 68-73.
- [6] Аетов А.У., Мельник Ю.Д., Гаврилов Н.С. Исследование процесса утилизации сточных вод участка нейтрализации, пылеулавливания и газоочистки аффинажного производства ОАО «Красцветмет» с использованием сверхкритических флюидных сред // Вестник технологического университета. 2023. Т. 26. № 4. С. 24-28.

Получение алюмооксидных носителей катализаторов в процессах суб- и сверхкритического водного окисления

Гильмутдинов И.И.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический

университет», Казань, Россия

llnur1988@inbox.ru

Многообразие модификаций оксида алюминия обуславливает его широкое промышленное применение. В нефтегазовой сфере, например, наночастицы Al_2O_3 служат эффективными агентами повышения нефтеотдачи. Действие этих агентов заключается в изменении смачиваемости пород коллектора, снижении вязкости нефти и уменьшении поверхностного натяжения на границе раздела нефть-вода.

Вода в суб- и сверхкритическом флюидном состоянии рассматривается как экологически безопасная и перспективная среда для проведения реакций синтеза оксидов металлов. Применение сверхкритической воды представляет значительный интерес для решения актуальных промышленных проблем [1].

Исследования [2-4] детально характеризуют уникальные свойства, возможности и области использования сверхкритической воды. Она служит не только активной реакционной средой, но и реагентом и катализатором. Это объясняется механизмом реакций: образование гидратированных оксидов на промежуточной стадии с последующим отщеплением воды для получения конечного продукта [5, 6].

В данной работе экспериментально исследуется суб- и сверхкритическое водное окисление цилиндрических образцов алюминия диаметром 3 мм и длиной 50 мм. В качестве окислительной среды использовалась деионизированная вода.

Схема экспериментальной установки процессов суб- сверхкритического водного окисления представлена на рис. 1.

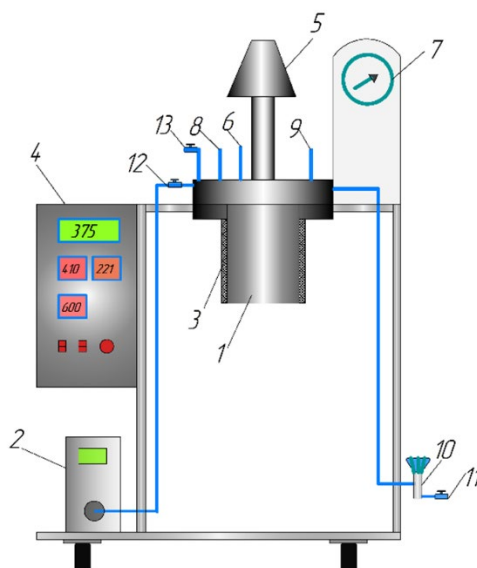


Рис. 1. Установка для реализации процессов в среде суб- и сверхкритической воды.

Основным элементом экспериментальной установки служит реактор (1) объемом 1000 мл, изготовленный из сплава Hastelloy C-276. Для подачи жидкости непосредственно во время опыта установка оборудована насосом (2). Нагрев реактора обеспечивается электрической рубашкой (3) мощностью 3,5 кВт. Контроль и управление процессом осуществляется через блок управления (4).

Внутренняя температура регистрируется термопарой (6), давление — манометром (7). Для охлаждения к реактору подведена система водоснабжения. В качестве предохранителя от превышения давления служит обратный клапан (10).

В начале эксперимента в реактор (1) помещают образцы алюминия массой 30 г и добавляют 326 мл деионизированной воды. После герметизации реактора и включения нагревательной рубашки (3) ожидают достижения заданной температуры. С этого момента начинается отсчет времени процесса окисления алюминия в суб- или сверхкритической воде. Одним из продуктов реакции является водород, приводящий к росту давления внутри реактора. Фиксируется максимальное достигнутое давление ($P_{\max}$).

По истечении времени окисления нагревательная рубашка отключается, и запускается принудительное охлаждение реактора до комнатной температуры с помощью внутреннего охлаждающего змеевика. После охлаждения реактор вскрывается и производится отбор образовавшихся продуктов окисления. Затем продукты подвергаются извлечению, с последующей сушкой при 800 °C и атмосферном давлении [7].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

Литература:

- [1] Горбатый, Ю.Е., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т.2. № 2. С. 5-19
- [2] Sinev, M. Y. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 95, No. 3. P. 418-428.
- [3] Синев, М. Ю., Шаповалова О.В. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. Т. 15, № 3. С. 87-102
- [4] Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5, № 1, С. 12-25
- [5] Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. // J. Supercrit. Fluids. Vol. 2008. V. 46, No. 3. P. 358
- [6] Лагунова Е.А., Ивакин М.Ю., Синев М.Ю., Шашкин Д.П., Гордиенко Ю.А., Фаттахова З.Т. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 2. С. 14-26
- [7] Gilmutdinov I.I., Sandugei N.S., Gilmutdinov I.M., Kuznetcova I.V, Kharlampidi Kh.E., Sabirzynov A.N. // High Temperature. 2022. V. 60, p. 177–18.

Широкопористый оксид алюминия на основе продукта термохимической активации гиббсита

Драная Я.О., Иванова А.З., Хасанова Г.Р., Егорова С.Р., Ламберов А.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
dran.yana.0704@gmail.com

Оксид алюминия широко применяется в химической и нефтеперерабатывающей промышленности в качестве адсорбента, носителя катализаторов. Площадь поверхности, объем и размеры пор часто играют ключевую роль в каталитических процессах. В настоящее время в переработку поступает все больше тяжелых нефтяных фракций, поэтому актуально получение широкопористых алюмооксидных носителей. В качестве исходного сырья для синтеза псевдобемита - предшественника γ - Al_2O_3 – может быть использован продукт термохимической активации гиббсита (ТХА Гб). Продукт ТХА Гб обладает высокой химической активностью и легко взаимодействует с водой, растворами кислот и щелочей. В зависимости от pH среды формируются гидроксиды алюминия различного фазового состава. Фазы предшественника псевдобемита или бемита формируются из продуктов ТХА Гб в гидротермальных условиях. Изменяя условия гидротермальной обработки (ГТО), можно варьировать текстурные характеристики продуктов.

Целью настоящего исследования является разработка нового подхода синтеза широкопористых оксидов алюминия со структурой γ - Al_2O_3 путем комбинирования ГТО в кислой и щелочной средах. Изучено влияние условий ГТО продукта ТХА Гб на фазовый состав, размеры кристаллитов и параметры пористой системы полученных гидроксидов и оксидов алюминия. Схема процесса ГТО Гб приведена на рисунке 1.

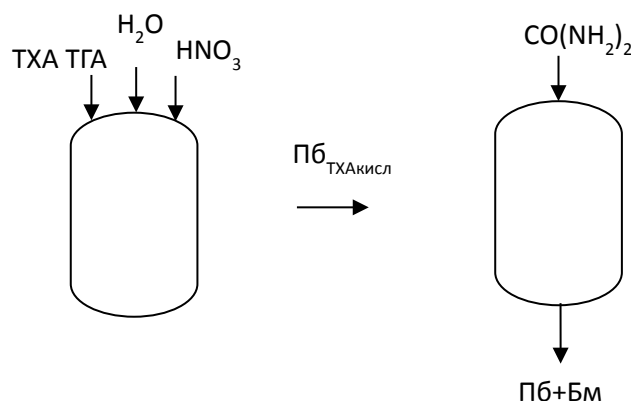


Рис. 1. Схема кислотной регидратации продукта ТХА Гб и гидролиза в растворе карбамида двухстадийным методом

Для удаления примесных ионов натрия и железа непосредственно перед ГТО проводили гидратацию в ранее отработанных в нашей лаборатории условиях. На данной стадии отмечается кристаллизация псевдобемита с удельной площадью поверхности $291 \text{ м}^2/\text{г}$ и общим объемом пор $0,33 \text{ см}^3/\text{г}$.

В процессе ГТО в кислой среде формируется двухфазная система бемит-псевдобемит. Увеличение кислотного модуля приводит к увеличению содержания в системе как бемита (до

СД-III-3

18,04 % масс.), так и псевдобемита (до 54,48 % масс.). Формируются гидроксиды алюминия с развитой поверхностью (391-407 м²/г) и низким порометрическим объемом (0,27-0,38 см³/г). Прокаливание при 500 °С приводит к уменьшению удельной поверхности и возрастанию объема пор. На порограммах прокаленных образцов максимум сохраняется при 3,8 нм, формируется плечо в области 4,2 нм. При последующей ГТО в присутствии карбамида для гидроксидов алюминия отмечается уменьшение удельной площади поверхности и возрастание объема пор. После прокаливания гидроксидов алюминия при 500 °С объем пор возрастает до 0,8 см³/г за счет формирования пор в области диаметров 10-20 нм.

Влияние содержания оксида молибдена на состояние активной поверхности системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и её каталитические свойства в процессе метатезиса пропилена

Моисеенко М.А., Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Арбузов А.Б., Юрпалов В.Л.
Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Омск, Россия
moiseenko@ihcp.ru

Метатезис алкенов - одна из значимых реакций нефтехимии и органического синтеза, представляющая собой процесс обмена алкилдиеновыми фрагментами между молекулами непредельных углеводородов. На сегодняшний день метатезис составляет основу промышленных процессов, таких как Olefin Conversion Technology (OCT) и Shell higher olefin process (SHOP) [1].

Среди известных гетерогенных катализаторов метатезиса алкенов наибольший интерес представляют алюмомолибденовые системы, характеризующиеся наряду с активностью и селективностью, высокой термической стабильностью и механической прочностью. Что в комплексе обеспечивает эффективность многократного использования молибденсодержащих катализаторов в циклах реакция-регенерация. Хорошо известно, что каталитические свойства алюмомолибденовых систем обусловлены дисперсностью и строением оксидных соединений молибдена, которые в свою очередь зависят от его содержания и условий нанесения. Структура соединений молибдена на поверхности катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть представлена мономерными и димерными частицами MoO_x , высокодисперсными полимолибдатами, а также кристаллическими фазами MoO_3 и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Комплексное исследование данной системы с использованием современных физико-химических методов анализа позволило установить характер взаимодействия между её компонентами и его влияние на показатели каталитических свойств.

В данной работе изучено влияние химического состава системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на её физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе метатезиса пропилена. В ходе работы была синтезирована серия алюмомолибденовых катализаторов с содержанием оксида молибдена от 2 до 10 мас.%. Превращение пропилена проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах 100-250 °С, давлении 0,1 МПа, массовой скорости подачи этилена 2,0 ч⁻¹.

Исследование структуры катализаторов с помощью рентгенофазового анализа показало, что все образцы представлены фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, тогда как кристаллические фазы MoO_3 и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ не обнаруживались. Высокая дисперсность соединений молибдена в катализаторах была подтверждена данными электронной микроскопии.

С помощью спектральных методов установлено, что в образцах с содержанием оксида молибдена ≤ 7 мас.% образуются главным образом мономерные частицы MoO_4 , в которых ионы Mo^{6+} находятся в тетраэдрической координации. В катализаторе 10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ионы

молибдена находится преимущественно в октаэдрической координации в составе полимолибдатных соединений.

Исследования молибденсодержащих катализаторов в процессе превращения пропилена показали, что основными продуктами являются этилен и бутены, образующиеся в результате протекания реакции метатезиса пропилена. Кроме целевых продуктов также образуются алкены C_5 и C_6 , что связано с протеканием в системе побочных реакций метатезиса образующихся бутенов и димеризации пропилена. Установлено, что высокая активность в реакции метатезиса наблюдается для образцов, в которых формируются преимущественно поверхностные мономолибдатные соединения молибдена и БКЦ. Количество последних, как известно, возрастает с ростом содержания MoO_3 [2, 3]. Кроме того, методом ЭПР было показано, что активность катализаторов в реакции метатезиса пропилена прямо пропорциональна приросту концентрации парамагнитных форм Mo^{5+} , определяемых после контакта с пропиленом в реакционных условиях. Это свидетельствует о том, что предшественником активных центров, весьма вероятно, является Mo^{6+} в составе поверхностных мономолибдатов, который при взаимодействии с пропиленом образует активные парамагнитные комплексы.

Показано, что наибольшей активностью обладает образец, содержащий 7 мас.% MoO_3 . При температуре процесса 200 °С он обеспечивает близкую к равновесной степень превращения пропилена 30 %. Селективность образования продуктов метатезиса для катализатора 7% MoO_3/Al_2O_3 составляет 96-99 %.

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

Литература:

- [1] Mol J.C. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 213. P. 39-45.
- [2] Rajagopal S., Marzari J.A., Miranda R. // Journal of catalysis. 1995. V. 151. P. 192-203.
- [3] Turek A.M., Wachs I.E., DeCanio E. // Journal of Physical Chemistry. 1992. V. 96. P. 5000-5007.

Список участников

Абдуллин Артур Илдарович

ООО "Иркутская нефтяная компания"
Иркутск

Аетов Алмаз Уралович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
aetovalmaz@mail.ru

Александров Евгений Викторович

Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана
Москва
aleksandrov_ev1@mail.ru

Альмашев Ринат Олегович

ООО «Сибур-Инновации»
Казань
almashevro@innovation.sibur.ru

Альперн Вениамин Давыдович

ООО "СИБУР-Инновации"
Москва
alpernvd@sibur.ru

Алябьев Андрей Степанович

ООО "Газпром нефтехим Салават"
Салават
87aas@snos.ru

Антипова Екатерина Владимировна

ООО «СИБУР»
Москва
antipovaev@sibur.ru

Афанасьева Анна Владимировна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
aan.naa00@mail.ru

Багавеев Артур Марселевич

ООО "НТЦ "Ахмадуллины"
Казань
bagaveevartur1@gmail.com

Бадырова Наталия Моисеевна

Иркутский национальный
исследовательский технический
университет
Иркутск
n.m.badyrova@istu.edu

Байда Александр Александрович

СИБУР Центр Пилотирования технологий
(ООО «СИБУР ЦСПО»)
Тобольск
baidaаa@tobolsk.sibur.ru

Барабанов Артем Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
barabanov@catalysis.ru

Баулин Александр Алексеевич

АО "Пластполимер"
Санкт-Петербург
baulin_polymer@mail.ru

Бахитова Минзала Мансуровна

Нижнекамск
bmminz@mail.ru

Бельская Ольга Борисовна

Центр новых химических технологий
ИК СО РАН
Омск
obel'ska@ihcp.ru

Биктимиров Артур Амирович

ООО «СИБУР»
Казань
biktimirovaa@sibur.ru

Бобров Борис Николаевич

СИБУР, ПАО «Казаньоргсинтез»
Казань
bobrovbn@kos.sibur.ru

Борецкая Августина Вадимовна

Казанский (Приволжский) федеральный
университет
Казань
ger-avg91@mail.ru

Бочаров Вадим Сергеевич

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
bocharovvs@innovation.sibur.ru

Бухтияров Валерий Иванович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
vib@catalysis.ru

Ватутина Юлия Витальевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
y.vatutina@catalysis.ru

Винников Данил Сергеевич

ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Черноголовка
vinnikovdani17@gmail.com

Виноградов Алексей Андреевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
vinasora@gmail.com

Воронцова Людмила Викторовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
vlv@catalysis.ru

Воскобойников Александр Зельманович

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
voskoboy@med.chem.msu.ru

Гаврилов Константин Владимирович

ООО «Синол»
Стерлитамак
info@sinolrb.ru

Гайнутдинов Булат Рустемович

Казанский (Приволжский) Федеральный
университет
Казань
astronom2412@mail.ru

Галиев Динар Илдарович

СИБУР, ПАО «Казаньоргсинтез»
Казань
GalievDI@kos.sibur.ru

Галимуллин Алмаз Рамилевич

СИБУР, ПАО «Казаньоргсинтез»
Казань
galimullinalr@kos.sibur.ru

Гариева Гульназ Фаниловна

ООО "Стерлитамакский завод
катализаторов"
Стерлитамак
yusupova@kntgroup.ru

Гарипов Наиль Ильгизович

ПИ "Союзхимпромпроект"
ФГБОУ ВО "КНИТУ"
Казань
GaripovNI@cxpp.ru

Гаркуль Арина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
a_garkul@catalysis.ru

Гизатулина Эвелина Рамилевна

ООО «СИБУР Инновации»
Казань
gizatulinaer@innovation.sibur.ru

Гиззатов Дмитрий Рашитович

Уфимский университет науки и
технологий Уфа
makella@rambler.ru

Гильмутдинов Ильнур Ильсурович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
ilnur1988@inbox.ru

Гильмутдинов Ильфар Маликович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
gilmutdinov@kstu.ru

Горбунов Дмитрий Николаевич

Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова
Москва
gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Горюнов Георгий Павлович

Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова
Москва
goryunov@org.chem.msu.ru

Гусаров Сергей Сергеевич

ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
serezhagusarow@yandex.ru

Давлетбаева Ильсия Муллаяновна

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
davletbaeva09@mail.ru

Догадина Лейсан Мансуровна

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
DogadinaLM@kstu.ru

Драная Яна Олеговна

Казанский (Приволжский)
федеральный университет
Казань
dran.yana.0704@gmail.com

Егорова Светлана Робертовна

Казанский (Приволжский)
федеральный университет
Казань
Segorova@rambler.ru

Ечевская Людмила Геннадьевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
egv@academ.org

Жарков Андрей Игоревич

СИБУР, ПАО «Казаньоргсинтез»
Казань
ZharkovAI@kos.sibur.ry

Жарков Игорь Владимирович

ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Черноголовка
igor.zharkov@phystech.edu

Журавлев Александр Витальевич

СИБУР, ПАО "Казаньоргсинтез"
Казань
ZhuravlevAVi@kos.sibur.ru

Зарубин Дмитрий Николаевич

Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва
zaroubine@ineos.ac.ru

Захаров Владимир Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
zva@catalysis.ru

Зибарева Инна Владимировна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
zibareva@catalysis.ru

Зубкевич Сергей Вадимович

ООО «СИБУР»
Москва
zubkevichsv@sibur.ru

Зуйкова Оксана Юрьевна

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
zuykovaoyu@innovation.sibur.ru

Иванькова Елена Михайловна

Филиал НИЦ "Курчатовский институт" -
ПИЯФ - ИВС
Санкт-Петербург
ivelen@mail.ru

Ивченко Павел Васильевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
phpasha1@yandex.ru

Ионова Виолетта Алексеевна

Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова
Москва
v-ionova@mail.ru

Исаева Анна Владимировна

ООО «СИБУР-инновации»
Томск
isaevaav@innovation.sibur.ru

Казаков Максим Олегович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
kazakov@catalysis.ru

Казаков Юрий Михайлович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
pr_kazakov@corp.knrtu.ru

Кайда Анатолий Сергеевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
a-kayda@mail.ru

Карбушева Дарья Владимировна

ООО «Сибур-Инновации»
Казань
karbushevadv@innovation.sibur.ru

Карпова Татьяна Равильевна

Центр новых химических технологий
ИК СО РАН
Омск
ktr@ihcp.ru

Кирюхин Александр Михайлович

ООО "Газпром нефтехим Салават"
Салават
28kam@snos.ru

Клямкина Алла Нисоновна

ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
klyamkina@mail.ru

Кожевников Иван Вячеславович

ООО «СИБУР Инновации»
Казань
kozhevnikoviv@innovation.sibur.ru

Козлов Алексей Юрьевич

СИБУР Центр Пилотирования
технологий (ООО «СИБУР ЦСПО»)
Тобольск
kozlovalyu@tobolsk.sibur.ru

Колосов Николай Александрович

ООО «Сибур-Инновации»
Москва
kolosovna@innovation.sibur.ru

Комаров Павел Денисович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
komarrikov@yandex.ru

Костомарова Оксана Дмитриевна

ООО «Сибур-Инновации»
Казань
kostomarovad@niost.sibur.ru

Кузьмина Ирина Ирановна

ООО «Сибур-Инновации»
Казань
kuzminaii@innovation.sibur.ru

Курбангалеева Адиля Рамилевна

ООО «Сибур-Инновации»
Казань
kurbangaleevaar@innovation.sibur.ru

Курмаев Дмитрий Альбертович

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
kurmaevda@innovation.sibur.ru

Лавренов Александр Валентинович

Центр новых химических технологий
ИК СО РАН
Омск
lavr4644@gmail.com

Лазарева Светлана Валерьевна

ООО «СИБУР-Инновации»
Казань
lazarevasv@innovation.sibur.ru

Лашманов Никита Николаевич

ФИЦ проблем химической физики
и медицинской химии РАН
Черноголовка
nn@lashmanow.ru

Лихолобов Владимир Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
likholobov47@mail.ru

Логунова Светлана Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
logunova@catalysis.ru

Маклакова Ирина Александровна

ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
maklakosha@yandex.ru

Максимов Антон Львович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
director@ips.ac.ru

Марьин Владимир Петрович

Advanced Catalyst Development &
Consulting, Houston, USA
vmr333@gmail.com

Маслий Алексей Николаевич

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
masliy@kstu.ru

Маслов Дмитрий Кириллович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
maslovdk@catalysis.ru

Мацько Михаил Александрович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
matsko@catalysis.ru

Мелинг Александр Васильевич

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
melingav@innovation.sibur.ru

Микенас Татьяна Борисовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
mikenas@catalysis.ru

Моисеенко Мария Александровна

Центр новых химических технологий
ИК СО РАН
Омск
moiseenko@ihcp.ru

Мубаракшин Ринат Ранилевич

ООО «Сибур-Инновации»
Казань
mubarakshinrr@innovation.sibur.ru

Мунасыпов Денис Наилевич

ООО "Газпром нефтехим Салават"
Салават
28mdn@snos.ru

Мустафин Рифнур Райнурович

СИБУР, ПАО «Казаньоргсинтез»
Казань
Mustafinrra@kos.sibur.ru

Мухаметзянов Давид Дмитриевич

Химический институт им.А.М. Бутлерова КФУ
Казань
david.mldb@gmail.com

Мясникова Любовь Петровна

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург
liu2000@mail.ru

Надеина Ксения Александровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
lakmallow@catalysis.ru

Насибуллин Ильнур Наильевич

СИБУР, ПАО "Казаньоргсинтез"
Казань
nasibullinin@kos.sibur.ru

Недорезова Полина Михайловна

ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
polned@mail.ru

Ненашева Мария Владимировна

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
mn2206@yandex.ru

Нечепуренко Иван Васильевич

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
niv@nioch.nsc.ru

Никитин Валентин Евгеньевич

ООО «Тинол»
Новосибирск
nve48@mail.ru

Нифантьев Илья Эдуардович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
ilnif@yahoo.com

Новокшорова Людмила Александровна

ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
lnovokshonova@yandex.ru

Носков Александр Степанович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
noskov@catalysis.ru

Носков Юрий Геннадьевич

ООО "РН-ЦИР"
Москва
NoskovYG@rdc.rosneft.ru

Овчинникова Валерия Игоревна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
valeriya.160001@gmail.com

Пай Зинаида Петровна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
zpai@catalysis.ru

Парфенов Михаил Владимирович

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
parfenov@catalysis.ru

Парфенова Людмила Вячеславовна

Институт нефтехимии и катализа
УФИЦ РАН
Уфа
luda_parfenova@mail.ru

Петухов Александр Александрович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
petukhov-aa@yandex.ru

Поляков Андрей Михайлович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
poliakov.am@phystech.edu

Поплавский Александр Вячеславович

ООО «Юнайтед Кэталит Текнолоджис»
Москва
aleksanderpoplavskiy@mail.ru

Потапенко Олег Валерьевич

Центр новых химических технологий
ИК СО РАН
Омск
almazra@mail.ru

Пучков Сергей Семенович

Центр новых химических технологий
ИК СО РАН
Омск
sers2857@yandex.ru

Родикова Юлия Анатольевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
rodikova@catalysis.ru

Рожков Дмитрий Евгеньевич

СИБУР Центр Пилотирования технологий
(ООО «СИБУР ЦСПО»)
Тобольск
rozhkovdme@tobolsk.sibur.ru

Ростовщикова Татьяна Николаевна

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
t.rost50@mail.ru

Садрtdинова Гүзелия Ильясовна

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва
sadrtdinova2001@bk.ru

Сазонов Олег Олегович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
sazonov.oleg1995@yandex.ru

Салахов Ильдар Ильгизович

СИБУР Центр Пилотирования технологий
(ООО «СИБУР ЦСПО»)
Тобольск
i.i.salahov@gmail.com

Самарова Кристина Андреевна

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
Samarovaka@innovation.sibur.ru

Саратовских Станислав Львович

ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Черноголовка
ssl@icp.ac.ru

Сафронов Вадим Александрович

ООО «СИБУР-Инновации»
Казань
safronovva@niost.sibur.ru

Сбитнев Илья Николаевич

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
sbitnevin@innovation.sibur.ru

Седов Игорь Владимирович

ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Черноголовка
isedov@icp.ac.ru

Семенихина Елизавета Юрьевна

ООО «Сибур-Инновации»
Казань
semenikhinaei@innovation.sibur.ru

Семиколенова Нина Владимировна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
nvsemiko@catalysis.ru

Сковпин Иван Владимирович

Международный томографический центр
СО РАН
Новосибирск
iskovpin@tomo.nsc.ru

Смирнова Марина Юрьевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
smirnova@catalysis.ru

Старцева Людмила Яковлевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
star@catalysis.ru

Старчак Елена Евгеньевна

ФИЦ Химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва
star2004i341@rambler.ru

Суворова Марина Сергеевна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
suvorova@catalysis.ru

Сүлейманов Сүлтанбек Муслимович

СИБУР Центр Пилотирования технологий
(ООО «СИБУР ЦСПО»)
Тобольск
suleymanovsm@tobolsk.sibur.ru

Суслова Татьяна Николаевна

ООО «СИБУР-Инновации»
Казань
suslovatn@sibur.ru

Сырьева Анна Викторовна

Центр новых химических технологий
ИК СО РАН
Омск
scientia@ihcp.ru

Тарасов Илья Витальевич

ООО "Иркутская нефтяная компания"
Москва
tarasov_iv@irkutskoil.ru

Терехов Дмитрий Николаевич

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
terekhovdn@innovation.sibur.ru

Терещенко Константин Алексеевич

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
TereschenkoKA@corp.knrtu.ru

Тетерин Сергей Геннадьевич

ООО «СИБУР»
Казань
teterinsg@sibur.ru

Уборский Дмитрий Вадимович

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
duborsky@med.chem.msu.ru

Улитин Николай Викторович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
n.v.ulitin@kstu.ru

Уринцев Данил Игоревич

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Москва
danil.urintsev@chemistry.msu.ru

Усманов Ильшат Фаритович

КНТ Групп
Ишимбай
yusupova@kntgroup.ru

Ученова Юлия Викторовна

Институт катализа СО РАН
Новосибирск
july@catalysis.ru

Файнгольд Евгений Ефимович

ФИЦ Проблем химической физики и
медицинской химии РАН Черноголовка
fine@icp.ac.ru

Фаткуллина Алина Фаритовна

СИБУР Центр Пилотирования
технологий (ООО «СИБУР ЦСПО»)
Тобольск
fatkullinaaf@tobolsk.sibur.ru

Халилов Марат Галиевич

ООО "СИБУР Инновации"
Казань
khalilovmag@innovation.sibur.ru

Харлампиди Харлампий Эвклидович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
kharlampidi@kstu.ru

Хисматуллин Замир Маратович

Казанский национальный
исследовательский технологический
университет
Казань
hismatullin0zamid@gmail.com

Шабанова Ульяна Юрьевна

ООО «СИБУР-Инновации»
Томск
shabanovaiiu@innovation.sibur.ru

Шайдуллин Руслан Радикович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва
carbanod@mail.ru

Шмидт Александр Федорович

Иркутский государственный университет
Иркутск
aschmidt@chem.isu.ru

Яблокова Светлана Станиславовна

Центр новых химических технологий

ИК СО РАН

Омск

yablokova@ihcp.ru

Яшин Андрей Николаевич

Московский государственный

университет имени М.В. Ломоносова

Москва

yashinan@med.chem.msu.ru

Содержание

Пленарные лекции	13
ПЛ-1	
Бухтияров В.И. Источник синхротронного излучения ЦКП «СКИФ» как инструмент исследования гетерогенных катализаторов на основе нанесенных ультрадисперсных металлических частиц и закреплённых металлокомплексов	15
ПЛ-2	
Максимов А.Л. Иммобилизованные комплексы и наночастицы на полимерных и гибридных носителях для каталитических процессов	16
Ключевые лекции	17
Секция 1: Каталитические системы для процессов полимеризации олефинов и диенов	19
КЛ-I-1	
<u>Колосов Н.А., Зубкевич С.В., Костомарова О.Д., Нифантьев И.Э., Комаров П.Д.</u> Импортозамещение одноцентровых катализаторов производства полиэтиленов – путь к отечественным высокомаржинальным продуктам	19
КЛ-I-2	
<u>Салахов И.И., Сулейманов С.М., Байда А.А., Фаткуллина А.Ф.</u> Современные тенденции развития полиолефиновой промышленности	20
КЛ-I-3	
<u>Мубаракшин Р.Р., Гарипов Н.И.</u> Масштабирование технологии и проектирование производства титан-магниевого катализаторов, основные подходы и принципы.	21
КЛ-I-4	
<u>Марьин В.П.</u> Катализаторы Циглера-Натта: Ключевые шаги к успеху в научных исследованиях и производстве	23
КЛ-I-5	
<u>Микенас Т.Б., Захаров В.А., Мацько М.А., Никитин В.Е.</u> Нанесенные ванадий-магниевого катализаторы циглеровского типа для полимеризации этилена: исследование состава и структуры, особенности кинетики полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α-олефинами и молекулярной структуры получаемых полимеров	24
КЛ-I-6	
<u>Виноградов А.А., Виноградов А.А., Нифантьев И.Э.</u> Неклассический Циглер-Наттовский катализ в химии α-олефинов: актуальные тандемные и многостадийные процессы, новые продукты и приложения	26
КЛ-I-7	
<u>Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А., Панченко В.Н., Бабушкин Д.Е.</u> Современные нефталатные титан-магниевого катализаторы для полимеризации пропилена, содержащие диэфир и сукцинат в качестве стереорегулирующего компонента.	27

КЛ-I-8

Баулин А.А.

Разработка и применение в газофазном производстве ПЭНД эффективных нанесенных оксиднохромовых катализаторов 28

КЛ-I-9

Сафронов В.А., Колосов Н.А., Костомарова О.Д., Нифантьев И.Э., Комаров П.Д.

Разработка оксидно-хромовых катализаторов полимеризации этилена: импортозамещение, инновации и перспективы 30

КЛ-I-10

Мацько М.А., Барабанов А.А., Ечевская Л.Г., Захаров В.А.

Неоднородность активных центров в реакциях переноса полимерной цепи при полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах Циглера-Натта различного состава по данным анализа молекулярной структуры получающихся полиолефинов..... 31

КЛ-I-11

Новокшонова Л.А.

Модификация сверхвысоко молекулярного полиэтилена: реакторные полимерные смеси и наполненные композиционные материалы 32

КЛ-I-12

Воскобойников А.З., Шариков М.И., Горюнов Г.П., Уборский Д.В., Яшин А.Н.,
Городищ И.В., Костомарова О.Д., Колосов Н.А., Тутов С.В.

Активирующие носители для молекулярных катализаторов полимеризации олефинов на основе полифторированных боратов и алюминатов, иммобилизованных на поверхности силикагеля 33

КЛ-I-13

Зубкевич С.В., Колосов Н.А., Горшков В.О., Козлов М.И., Мазильников А.И.

Высокотемпературная растворная полимеризация – технологическая платформа для полиолефинов будущего 34

КЛ-I-14

Уборский Д.В., Шариков М.И., Ли К.М., Горюнов Г.П., Кулябин П.С., Младенцев Д.Ю.,
Воскобойников А.З., Витториа А., Эм К., Бусико В., Чипулло Р., Фридрихс Н.

Конформационная жесткость лиганда как способ повышения активности постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов 35

Секция 2: Каталитические системы для процессов нефтехимии и тонкого органического синтеза37

КЛ-II-1

Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Максимов А.Л.

Восстановительное гидроформилирование, катализируемое гомогенными и нанесенными системами, как перспективный способ синтеза первичных спиртов 37

КЛ-II-2

Ивченко П.В., Нифантьев И.Э., Комаров П.Д., Гаврилов Д.Е.

Актуальные каталитические подходы и основные принципы дизайна макромолекул в синтезе полиэфиров и их аналогов 39

КЛ-II-3

Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А.

Каталитические способы получения моноолефинов. Перспективы развития и внедрения 40

КЛ-II-4

Пай З.П.

Гомогенные катализаторы на основе пероксополиоксокомплексов металлов жидкофазного окисления пероксидом водорода органических соединений 42

КЛ-II-5

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

"Кооперативный" катализ в однореакторном двойном арилировании терминальных алкенов арилгалогенидами в присутствии "безлигандных" палладиевых каталитических систем 44

Секция 3: Каталитические системы для процессов нефтепереработки. 46

КЛ-III-1

Носков А.С.

Катализаторы для нефтегазохимии Татарстана: настоящее и перспективы 46

КЛ-III-2

Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Бухтияров А.В., Герасимов Е.Ю., Глазнева Т.С.

Влияние природы носителя молибденооксидных катализаторов превращения легких алкенов. 48

КЛ-III-3

Бельская О.Б.

Генезис активного компонента в Pt(Pd) катализаторах на алюмооксидных носителях для процессов превращения углеводородов и сырья растительного происхождения 50

Устные доклады

Секция 1: Каталитические системы для процессов полимеризации олефинов и диенов. 53

УД-I-1

Байда А.А., Салахов И.И., Паклюсев М.Г., Сулейманов С.М.

Особенности газофазной полимеризации в режиме конденсации при синтезе полиэтилена. ... 55

УД-I-2

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

Сополимеризация пропилена с этиленом на титан-магниевого катализаторах: влияние морфологии катализатора и состава внутреннего стереорегулирующего донора. 57

УД-I-3

Нечепуренко И.В., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф.

2-Алкил-2-пинанил-1,3-диметоксипропаны - новые внутренние стереорегулирующие доноры в составе титан-магниевого катализаторов полимеризации пропилена 58

УД-I-4

Горюнов Г.П., Шариков М.И., Яшин А.Н., Уборский Д.В., Воскобойников А.З., Хагадорн Дж.Р., Канич Дж. А. М.

C₂-симметричные пиридин-бис(фениленфенолятные) пост-металлоцены: жесткость лиганда предотвращает потерю селективности в полимеризации пропилена при повышенных температурах 59

УД-I-5

Александров Е.В.

Металлорганические каркасы, как перспективные носители катализаторов полимеризации олефинов 60

УД-I-6

Маслов Д.К., Воронцова Л.В., Микенас Т.Б., Барабанов А.А., Захаров В.А.

Исследование взаимодействия внешнего донора с титанмагниевым катализатором, содержащим диэтил-2,3-диизобутилсукцинат 61

УД-I-7

Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Жарков И.В., Капашаров А.Т., Бравая Н.М.

Каталитические системы металлоцен/арилоксид алкилалюминия для получения этилен-пропиленовых сополимеров 62

УД-I-8

Палазник О.М., Недорезова П.М., Крашенинников В.Г., Шевченко В.Г., Клямкина А.Н., Монахова Т.В.

Получение и свойства композитов на основе полипропилена и наночастиц углеродных наполнителей 64

УД-I-9

Костомарова О.Д., Колосов Н.А., Зубкевич С.В., Нифантьев И.Э., Комаров П.Д.

Влияние режима термообработки и типа мезопористого силикагеля на свойства металлоценового катализатора на фторированном активирующем носителе в сополимеризации этилена без использования МАО 66

УД-I-10

Кайда А.С., Микенас Т.Б., Захаров В.А., Мацько М.А.

Исследование влияния состава и способов приготовления титан-магниевого катализатора на носителе – силикагеле на их сополимеризующую способность и молекулярно-массовые характеристики полиэтилена и сополимеров этилена с гексеном-1 67

УД-I-11

Маклакова И.А., Стрепетов А.Н., Гринев В.Г., Незванов А.Ю., Крашенинников В.Г., Ленник С.Г., Кудинова О.И., Новокшенова Л.А.

Высоконаполненные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и бора: нейтронно-защитные и механические свойства 68

УД-I-12

Семиколонова Н.В., Ученова Ю.В., Мацько М.А., Захаров В.А.

Разработка и исследование бикомпонентных нанесенных катализаторов, содержащих бис (имино) пиридинный комплекс Fe(II) и оксид хрома на силикагеле, модифицированном алюминием, титаном и ванадием 69

УД-I-13

Овчинникова В.И., Нифантьев И.Э., Комаров П.Д., Поляков А.М., Ивченко П.В.

Перспективные одноцентровые катализаторы (co)полимеризации этилена на основе полусэндвичевых комплексов Cr(III) 70

УД-I-14

Терещенко К.А., Улитин Н.В., Исмагилов Р.Т.

Турбулентность реакционной системы как фактор управления дисперсностью и активностью гетерогенных каталитических систем Циглера-Натта для синтеза полидиенов: кинетический и CFD анализы..... 71

УД-I-15

Парфенова Л.В., Ковязин П.В., Тюмкина Т.В., Исламов Д.Н., Мухамадеева О.В.

Модели многоцентрового катализа в гомогенных системах типа Циглера-Натта: от эксперимента к теории. 73

УД-I-16

Файнгольд Е.Е., Жарков И.В., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Лашманов Н.Н., Винников Д.С., Черняк А.В., Бравая Н.М.

¹H ЯМР исследование активации *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂ арилоксидом диизобутилалюминия (2,6-^tBu₂PhO-)AlⁱBu₂..... 75

УД-I-17

Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Захаров В.А.

Полимеризация высших альфа-олефинов на высокоэффективном титан-магниево катализаторе..... 77

УД-I-18

Суслова Т.Н., Сулейманов С.М., Салахов И.И.

Молекулярно-структурные характеристики «аморфных» фракций ЛПЭНП, извлеченных с помощью различных растворителей. 78

УД-I-19

Старчак Е.Е., Гостев С.С., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А.

Влияние морфологии ПЭВП как фракции реакторных полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена на физико-механические свойства СВМПЭ/ПЭВП. 80

УД-I-20

Гусаров С.С., Кудинова О.И., Маклакова И.А., Жигач А.Н., Горшков А.В., Ладыгина Т.А., Гринев В.Г., Новокшонова Л.А.

Получение двухслойного полимерного покрытия СВМПЭ/ПЭ на поверхности частиц наполнителя как способ модификации свойств композитов на основе СВМПЭ. 82

УД-I-21

Мясникова Л.П., Иванькова Е.М., Радованова Е.И., Шидловский Т.Д., Цыганков М.М., Борисов А.К., Бойко Ю.М., Марихин В.А.

Сравнительные физико-механические свойства реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированного на разных каталитических системах. 84

УД-I-22

Садртдинова Г.И., Нифантьев И.Э., Ивченко П.В., Виноградов А.А.

Сополимеры α-олефинов с полярными виниловыми мономерами, получаемыми из возобновляемого сырья..... 86

УД-I-23

Уринцев Д.И., Ли К.М., Шариков М.И., Горюнов Г.П., Уборский Д.В., Воскобойников А.З.

Комплексы металлов подгруппы титана с индано- и гомосалановыми лигандами – перспективные семейства постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов 87

УД-I-24

Маслий А.Н., Ахметов И.Г., Давлетбаева И.М., Фаляхов М.И., Кузнецов А.М.

Расчет активационных параметров полимеризации сопряженных диенов 88

УД-I-25

Яшин А.Н., Кулябин П.С., Горюнов Г.П., Бахтин А.Т., Уборский Д.В., Воскобойников А.З., Хагадорн Дж.Р., Канич Дж.А.М.

Обратимое присоединение нитрилов к гетероариламидным комплексам циркония и гафния — катализаторам полимеризации олефинов. 90

УД-I-26

Рожков Д.Е., Салахов И.И., Сулейманов С.М.

Автоматизированная калибровка кинетики полимеризации этилена: интеграция Aspen Plus и Python 91

Секция 2: Каталитические системы для процессов нефтехимии и тонкого органического синтеза 93

УД-II-1

Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Руш С.Н., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А.

Гидроформилирование пропилена в присутствии родиевых катализаторов 93

УД-II-2

Сковпин И.В., Ковтунова Л.М., Нартова А.В., Донских К.Г., Квон Р.И., Бухтияров В.И., Коптюг И.В.

Применение метода PHIP для исследования процессов гидрирования ненасыщенных углеводородов на иммобилизованном комплексе $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}/\text{PPh}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{TiO}_2$ 95

УД-II-3

Борецкая А.В., Ламберов А.А.

Импортозамещение катализатора скелетной изомеризации н-олефинов: от разработки к эксплуатации 97

УД-II-4

Лашманов Н.Н., Петрова Л.А., Файнгольд Е.Е., Кнерельман Е.И., Бравая Н.М., Седов И.В., Махаев В.Д.

Синтез полиядерных изобутиратов циркония и исследование их в качестве катализаторов олигомеризации этилена. 98

УД-II-5

Ростовщикова Т.Н., Кротова И.Н., Удалова О.В., Столяров И.П., Черкашина Н.В., Шилина М.И.

Ацетатные комплексы платины в качестве предшественников в синтезе гетерогенных катализаторов окисления CO 100

УД-II-6

Смирнова М.Ю., Корякина Г.И., Зайцева Н.А., Климов О.В., Носков А.С.

Дегидрирование изобутана в кипящем слое на Cr катализаторах, нанесенных на алюмосиликатные носители 102

УД-II-7

Мустафина С.И., Гиззатов Д.Р., Корнилова А.А., Гиззатова Э.Р.

О применении генетического алгоритма в задаче описания зависимости потери массы парафина от температуры 104

УД-II-8

Потапенко О.В., Ковеза В.А., Гордеева О.С., Бобкова Т.В., Кузюбердина Е.О.

Применение моделирования с использованием искусственных нейронных сетей для прогнозирования свойств катализаторов крекинга 105

УД-II-9

Афанасьева А.В., Нифантьев И.Э., Виноградов А.А.

Разработка эффективных катализаторов алкенолиза метилолеата и исследование влияния природы олефина на производительность и селективность процесса 107

УД-II-10

Зарубин Д.Н., Бушков Н.С., Румянцев А.В., Пичугов А.В., Жижко П.А.

Оксо-имидный гетерометатезис: на пути к более практичным гетерогенным катализаторам 108

УД-II-11

Ионова В.А., Абель А.С., Аверин А.Д., A. Bessmertnykh-Lemeune, Белецкая И.П.

Гомогенные и гетерогенные фотокатализаторы на основе комплексов Ru(II) и Ir(III) в реакции образования связи C(sp²)-N 110

УД-II-12

Шайдуллин Р.Р., Галушко А.С., Паршин Т.В., Анаников В.П.

ННС молекулярный переключатель гетерогенного катализа: селективное гидрирование ненасыщенных углеводородов с использованием ННС-декорированных гетерогенных катализаторов 111

Секция 3: Каталитические системы для процессов нефтепереработки 113

УД-III-1

Казаков М.О., Ревякин М.Е., Надеина К.А., Ватутина Ю.В., Парфенов М.В., Пахарукова В.П., Ларина Т.В., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

Регулирование гидрирующих и кислотных свойств NiMo/USY-Al₂O₃ и NiW/USY-Al₂O₃ катализаторов гидрокрекинга за счет использования пропиточных растворов различного состава 113

УД-III-2

Егорова С.Р., Иванова А.З., Ермолаев Р.В., Ламберов А.А.

О роли галогенирования в усовершенствовании микросферического алюмохромового катализатора неокислительного дегидрирования низших парафинов 115

УД-III-3

Надеина К.А., Мухачёва П.П., Ватутина Ю.В., Будуква С.В., Герасимов Е.Ю.,
Пахарукова В.П., Просвирин И.П., Ларина Т.В., Климов О.В.

**NiMoW массивные катализаторы гидроочистки: влияние условий приготовления и
сульфидирования NiMoW катализатора на формирование активной фазы. 116**

УД-III-4

Потапенко О.В., Ковеза В.А., Изоитко А.И., Гордеева О.С., Бобкова Т.В., Кузюбердина Е.О.

**Совместное превращение н-додекана и 2-метилтиофена на модифицированных
катионами железа и марганца цеолитах ZSM-5 118**

УД-III-5

Парфенов М.В., Пирютко Л.В., Климов О.В., Носков А.С., Казаков М.О.

**Гидроизомеризация гексадекана на Ni/ZSM-23 катализаторах: влияние кислотности
и текстурных характеристик цеолита 120**

УД-III-6

Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Шкуренок В.А., Лавренев А.В., Казанцев К.В.

**Катализаторы изомеризации алканов C₅-C₇ на основе анион-модифицированного
диоксида циркония 122**

УД-III-7

Ватутина Ю.В., Надеина К.А., Пахарукова В.П., Почтарь А.А., Лащинская З.Н.,
Ларина Т.В., Герасимов Е.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

**Ключевые аспекты влияния добавления давсонита/скарброита на свойства CoMo/Al₂O₃
катализаторов гидроочистки нефтяного сырья 124**

УД-III-8

Сырьева А.В., Резанов И.В., Мироненко Р.М., Юрпалова Д.В., Пучков С.С., Лавренев А.В.

Опыт производства и применения углеродных материалов в катализе 126

УД-III-9

Багавеев А.М., Ахмадуллин Р.М., Мадаминов Н.В.

Технология производства сульфо-фталоцианинового катализатора КС-ТСФК..... 128

Стендовые доклады.131

ИНФО-1

Лихолобов В.А., Зибарева И.В., Альперин Б.Л.

Семинары памяти профессора Ю.И. Ермакова: библиометрический анализ за 30 лет. 133

Секция 1: Каталитические системы для процессов полимеризации олефинов и диенов. 135

СД-I-1

Жарков И.В., Жуков С.А., Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Шилов Г.В.,
Бравая Н.М.

**Сополимеризация этилен/пропилен и терполимеризация Э/П/ЭНБ на каталитических
системах на основе Cr*Ti(OAr)Cl₂. 135**

СД-I-2

Клямкина А.Н., Недорезова П.М., Ришина Л.А., Аладышев А.М.

Регулирование стереоспецифичности титан-магниевого катализатора при полимеризации пропилена: влияние 2,6-диметилпиридина в качестве внешнего донора 136

СД-I-3

Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Жарков И.В., Лашманов Н.Н., Винников Д.С., Бравая Н.М.

Каталитические системы $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ /арилоксиды октилалюминия в гомо- и сополимеризации этилена, пропилена и 2-этилиден-5-норборнена 138

Секция 2: Каталитические системы для процессов нефтехимии и тонкого органического синтеза 140

СД-II-1

Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О.

Каталитический синтез оптически активных вторичных спиртов на карбонильных комплексах марганца. 140

СД-II-2

Ненашева М.В., Проценко Б.О., Горбунов Д.Н.

Исследование каталитических систем для гидроформилирования методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. 141

СД-II-3

Бердникова П.В., Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Пай З.П.

Металлокомплексные катализаторы $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ для окисления органических субстратов пероксидом водорода. 143

СД-II-4

Родинова Ю.А., Жижина Е.Г.

Комбинированная система $(\text{Pt}^{\text{IV}}) + \text{Pd}^{\text{II}} + \text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{V}_x\text{O}_b$ для каталитических приложений окисления и обезвреживания. 145

Секция 3: Каталитические системы для процессов нефтепереработки 147

СД-III-1

Аетов А.У.

Сверхкритическое водное окисление как перспективная технология утилизации стоков с использованием гетерогенных катализаторов. 147

СД-III-2

Гильмутдинов И.И.

Получение алюмооксидных носителей катализаторов в процессах суб- и сверхкритического водного окисления 149

СД-III-3

Драная Я.О., Иванова А.З., Хасанова Г.Р., Егорова С.Р., Ламберов А.А.

Широкопористый оксид алюминия на основе продукта термохимической активации гиббсита 151

СД-III-4

Моисеенко М.А., Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Арбузов А.Б., Юрпалов В.Л.

Влияние содержания оксида молибдена на состояние активной поверхности системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и её каталитические свойства в процессе метатезиса пропилена. 153

Список участников 155

Содержание 164

Рекламные страницы 175

Рекламные страницы

СИБУР – ЛИДЕР РОССИЙСКОЙ НЕФТЕГАЗОХИМИИ



Более 700 ученых

в 10 научно-исследовательских центрах по всей стране



Топ-5

индустриальных компаний России по количеству патентов



Полный цикл

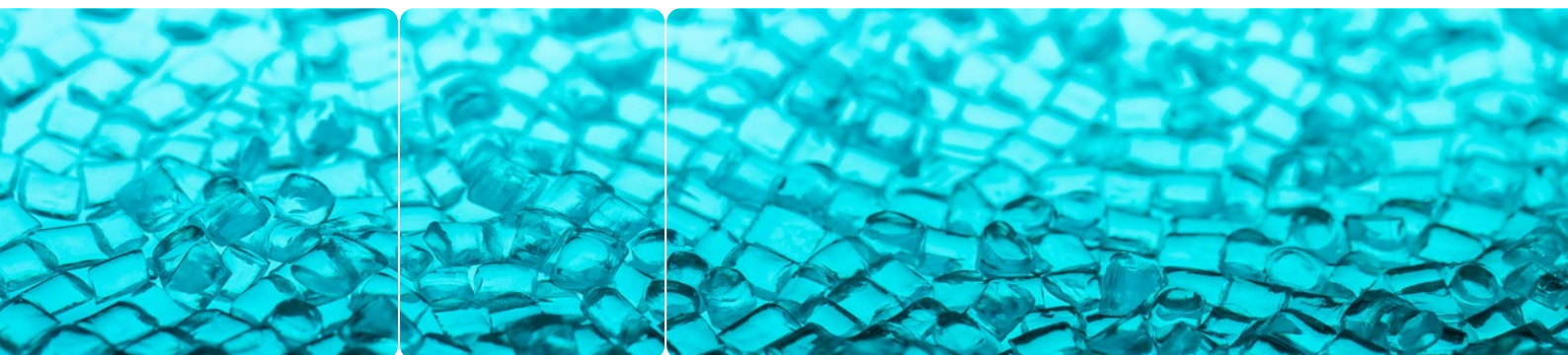
исследований и разработок от лаборатории до внедрения в производство



Более 250

специальных марок

современных синтетических материалов



СИБУР ИННОВАЦИИ

- Создание инновационных материалов
- Разработка катализаторов и специальных компонентов
- Инжиниринг и моделирование процессов
- Запуск в 2026 году флагманского Центра научных исследований и масштабирования технологий в Казани

СИБУР ПОЛИЛАБ

- Развитие сервисов для клиентов
- Разработка и тестирование новых марок полимерной продукции
- Создание продуктов с содержанием вторичного сырья

ЦЕНТР ПИЛОТИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ

- Масштабирование новых продуктов и специальных компонентов
- Возможности испытания более 90 % технологий производства базовых полимеров



nauka.sibur.ru

Научное издание

«Гомогенные и закрепленные металлокомплексы в качестве катализаторов для процессов полимеризации, нефтехимии и тонкого органического синтеза»

VII семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова:
Сборник тезисов

29 сентября - 3 октября 2025 г., Казань, Россия

Сборник тезисов

Под общей редакцией: акад. РАН В.И. Бухтиярова,
чл.-корр. РАН В.А. Лихолобова, д.х.н. В.А. Захарова, д.х.н. А.В. Лавренова,
д.х.н. М.А. Мацько

Составители: М.С. Суворова, С.С. Логунова
Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, Т.О. Барсуков

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: 10 МБ. Подписано к размещению: 25.09.2025.

Адрес размещения:

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

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-64-0

